

UNIVERSITE de GENEVE

Section de Chimie

Chimie technique et électrochimie

FACULTE des SCIENCES

Professeur Robert MONNIER

"CONTRIBUTION A L'ETUDE CHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE
DES NITRATES ALCALINS FONDUS".

THESE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

PAR

JEAN-PIERRE DERIVAZ

de Genève

THESE N° 1634

1973

GENEVE

Imprimerie Avenir S.A.

1974

UNIVERSITE de GENEVE
Section de Chimie
Chimie technique et électrochimie

FACULTE des SCIENCES
Professeur Robert MONNIER

"CONTRIBUTION A L'ETUDE CHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE
DES NITRATES ALCALINS FONDUS".

THESE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

PAR

JEAN-PIERRE DERIVAZ

de Genève

THESE N° 1634

GENEVE
Imprimerie Avenir S.A.
1974



La Faculté des Sciences, sur le préavis du Professeur Robert MONNIER, directeur de thèse et d'une commission composée du Dr J. AUGUSTYNSKI (Chargé de recherche à l'Université de Genève) et du Dr H. TANNENBERGER (Chef du groupe de Chimie Physique à l'Institut Batelle) autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 20 Novembre 1973

Le Doyen

Jean MULLER

Thèse N° 1634



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545931_0003

Les recherches faisant l'objet de la présente thèse ont été effectuées au cours des années 1970-1973 sous la direction du Professeur Robert MONNIER dans les laboratoires de chimie et d'électrochimie appliquées.

Je tiens à exprimer ici toute ma gratitude au professeur Robert MONNIER et au docteur J. AUGUSTYNSKI, Chargé de Recherche à l'Université de Genève, pour l'aide qu'ils m'ont apportée tout au long de mes recherches.

Je remercie le docteur H. TANNENBERGER, Chef de groupe de chimie physique de l'Institut Batelle, qui a très aimablement accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Ma reconnaissance va enfin à tous mes camarades de laboratoire et à tous les membres du personnel administratif et technique qui ont collaboré à ce travail.

A MA FEMME,

A MA FILLE.

TABLE des MATIERES

1.- INTRODUCTION.

1.1.- Généralités.

1.2.- Propriétés physico-chimiques des nitrates alcalins fondus.

1.3.- Stabilité thermique des nitrates alcalins fondus.

1.4.- Propriétés de transport des nitrates alcalins fondus.

1.5.- Propriétés acide-base des nitrates dans les nitrates alcalins fondus.

1.5.1.- Nature des espèces acides dans les nitrates alcalins fondus.

1.5.2.- Nature des espèces basiques dans les nitrates alcalins fondus.

1.6.- Propriétés oxydo-réductrices des nitrates alcalins fondus.

2.- PARTIE EXPERIMENTALE.

2.1.- Préparation des mélanges eutectiques.

2.2.- Méthodes utilisées.

2.2.1.- Electrolyse à potentiel contrôlé.

2.2.2.- Voltammétrie à variation linéaire de tension.

2.2.3.- Chronopotentiométrie.

2.3.- Comportement électrochimique et propriétés redox de l'eutectique (Na-K)NO₃.

2.3.1.- Etude de la réaction d'oxydation.

2.3.2.- Etude des réactions de réduction.

2.3.3.- Conclusions.

2.4.- Comportement électrochimique du chrome VI en solution dans (Na-K)NO₃.

2.4.1.- Introduction.

2.4.2.- Mode opératoire.

2.4.3.- Etude de la réaction de dimérisation de l'ion chromate.

2.4.4.- Comportement cathodique de l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ en solution dans (Na-K)NO₃.

2.4.5.- Conclusions.

2.5.- Comportement électrochimique de l'eutectique ternaire (Na-K-Li)NO₃.

2.5.1.- Introduction.

2.5.2.- Etude du comportement électrochimique de (Na-K-Li)NO₃.

2.5.3.- Conclusions.

3.- DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSIONS.

3.1.- Comportement électrochimique des eutectiques $(\text{Na-K})\text{NO}_3$
et $(\text{Na-K-Li})\text{NO}_3$.

3.2.- Propriétés oxydantes des nitrates alcalins fondus.

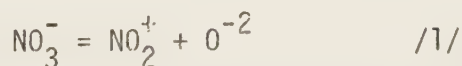
1.- INTRODUCTION

1.1.- Généralités

Les nitrates alcalins fondus retiennent l'attention de nombreux chercheurs par l'intérêt qu'ils présentent essentiellement en tant que solvants fortement ionisés.

Le point de fusion relativement bas de certains mélanges eutectiques et l'agressivité chimique pas trop importante de ces milieux favorisent l'application de méthodes modernes d'investigation.

La chimie des nitrates alcalins fondus est l'une des plus intéressantes, mais sa complexité fait qu'à l'heure actuelle de nombreuses questions restent encore posées, notamment quant à l'interprétation du pouvoir oxydant de ces milieux. Par analogie avec l'acide nitrique concentré, on a d'abord invoqué l'ion nitronium NO_2^+ , qui apparaîtrait en solution à la suite de la dissociation de l'ion nitrate selon l'équilibre acide-base suivant :



L'existence de ce cation est fortement mise en doute car sa présence n'a jamais pu être mise clairement en évidence. Par ailleurs, des résultats récents ont montré que l'espèce O^{2-} , en solution dans l'eutectique binaire $(\text{Na-K})\text{NO}_3$, est quantitativement oxydée par l'ion nitrate en un mélange d'ions peroxydes O_2^{2-} et superoxydes O_2^- . Par conséquent, si l'équilibre /1/ a effectivement lieu, le mélange de nitrates à l'équilibre

devrait contenir simultanément les espèces NO_2^+ , NO_2^- , O_2^{-2} et O_2^- .

Dans le but de contribuer à une meilleure connaissance de ces phénomènes, nous avons entrepris une étude électrochimique de deux mélanges eutectiques de nitrates alcalins fondus ; l'eutectique binaire $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ (PF = 220°C) et l'eutectique ternaire $(\text{Na-K-Li})\text{NO}_3$ (PF = 120°C), ainsi que de solutions de Cr VI dans l'eutectique $(\text{Na-K})\text{NO}_3$. Nous avons essentiellement employé la voltammétrie triangulaire et cyclique, méthodes qui offrent d'intéressantes possibilités d'investigations des mécanismes de réaction.

1.2.- Propriétés physico-chimiques des nitrates alcalins fondus.

Le tableau 1 donne la composition et la température de fusion de trois mélanges eutectiques de nitrates alcalins.

Système	Composition (mole %)	Point de fusion ($^\circ\text{C}$)	Référence
$\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$	50/50	220,0	(1) (2)
$\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$	41/59	133,5	(1)
$\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-LiNO}_3$	17/53/30	120,0	(1) (3)

Tableau 1

Ces mélanges sont incolores, peu volatils et possèdent une viscosité et une tension superficielle, comparables à celles des solutions aqueuses.

1.3.- Stabilité thermique des nitrates alcalins fondus.

Les données concernant la stabilité thermique des nitrates alcalins fondus et de leurs mélanges varient considérablement selon les auteurs. En effet, si ces derniers reconnaissent unanimement que la décomposition

de ces sels sous l'effet de la température s'accompagne d'une perte d'oxygène et de la formation de nitrites selon la réaction :



certaines prétendent qu'une élévation de température de l'ordre de 150 à 200°C au-dessus du point de fusion n'occasionne pas une décomposition sensible (4-8), alors que d'autres (9) ont montré que des quantités non négligeables de nitrites sont formées dans l'eutectique binaire (Na-K)NO₃ à 300°C déjà, soit 80°C au-dessus du point de fusion du mélange.

La diversité des résultats obtenus est due au fait qu'aucune définition précise de la température de décomposition n'est donnée, cette grandeur étant étroitement liée aux conditions expérimentales choisies. Diverses méthodes ont été utilisées : analyse thermique différentielle doublée de l'observation visuelle du début du dégagement d'oxygène (6), thermogravimétrie (7 ; 8), variation de la conductivité électrique du sel fondu (4), analyse colorimétrique de la teneur en nitrite (9). Dans les conditions de nos essais nous avons constaté que les systèmes étudiés étaient stables conformément aux évaluations thermodynamiques effectuées.

1.4.- Propriétés de transport des nitrates alcalins fondus.

Les propriétés de transport des sels fondus sont particulièrement importantes par les informations qu'elles sont susceptibles de fournir quant à leurs structures. Quelques unes de ces propriétés sont résumées ci-après.

- Mobilités ioniques (10^{-4} cm²/V sec) (1).

Sel	Ion	255°C	350°C	450°C
NaNO ₃	Na ⁺		3,76	4,99
	NO ₃ ⁻		1,54	2,55
$\frac{1}{2}$ NaNO ₃ + $\frac{1}{2}$ KNO ₃	Na ⁺	2,08	2,88	3,75
	K ⁺	1,81	2,75	3,76
	NO ₃ ⁻	0,95	1,62	2,69
KNO ₃	K ⁺		2,15	3,10
	NO ₃ ⁻		1,60	2,45

Tableau 2

- Nombres de transports du cation (1).

Sel	Méthode	T (C)	T ⁺
LiNO ₃	Δ vol	350	0,84
	Δ concn.		(0,84)
NaNO ₃	Δ vol	350	0,71
	Δ concn.		0,68
	Δ vol	320 - 410	0,722
	électrophorèse	350	0,732
		350	0,709
KNO ₃	Δ vol	450	0,662
	Δ vol	350	0,60
	Δ concn.		0,59
	électrophorèse	350	0,555
		350	0,571
RbNO ₃		450	0,558
	Δ concn.		0,59
	(Cs ⁺)	460	0,398
	électrophorèse	450	0,372
		450	0,457

Tableau 3

- Conductivité équivalente ($\text{ohm}^{-1} \times \text{cm}^2$) (1)

Sel	275 ⁰ C	350 ⁰ C	450 ⁰ C
NaNO_3		51,1	72,7
$\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$	27,9	42,8	62,2
KNO_3		36,1	53,6

Tableau 4

Ces propriétés montrent que les nitrates alcalins fondus sont de bons conducteurs ioniques. Le nombre de transport du cation alcalin diminue avec l'augmentation du rayon ionique de ce dernier.

1.5.- Propriétés acide-base des nitrates alcalins fondus.

L'un des problèmes des plus controversés à l'heure actuelle, quant à l'interprétation des réactions se déroulant dans les nitrates fondus, est la nature des espèces acides et basiques qui interviennent au cours de ces réactions. *Lux* (10) et *Flood* (11) ont défini les réaction acide-base dans les milieux fondus, comme des réactions d'échange d'ion oxyde O^{-2} selon l'équilibre :



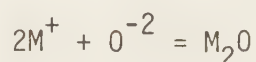
auquel on peut associer une constante d'acidité :

$$K = \frac{(\text{acide}) (\text{O}^{-2})}{(\text{base})}$$

D'après cette définition, les acides et les bases sont donc des composés susceptibles respectivement d'accepter et de libérer des ions oxydes.

Il est bien connu que l'acidité d'un milieu influence directement les réactions de précipitation, d'oxydo-réduction et de complexation qui s'y déroulent, pour autant qu'elles mettent en oeuvre des espèces ayant des propriétés acido-basiques.

Ces équilibres sont directement influencés par la nature des espèces cationiques constitutives du solvant, en raison d'interactions du type :

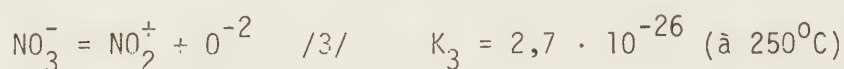


Pour les cations alcalins Na^+ ; K^+ et Li^+ , l'acidité décroît dans l'ordre suivant :



1.5.1.- Nature des espèces acides dans les nitrates alcalins fondus.

Selon *Duke, Yamamoto* (13) et *Kust* (14), qui ont étudié le mélange eutectique $(Na-K)NO_3$, l'ion nitrate se dissocie selon la réaction :



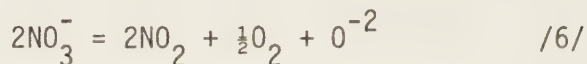
La concentration de la particule acide, l'ion nitronium, serait considérablement augmenté par addition d'acides forts tel que le pyrosulfate de potassium ou le bichromate de potassium :



Bien que l'ion nitronium n'ait jamais été décelé par une méthode

d'analyse directe dans les nitrates fondus, il n'est toutefois pas exclu qu'il joue un rôle important comme intermédiaire, au cours des échanges acide-base (15-16). Les réactions /3-5/ ont été mises en doute par *Topol et coll.* (16) qui n'ont pas réussi, à l'aide de méthodes galvanostatiques, voltammétriques et spectrométriques IR., à mettre en évidence l'ion nitronium dans l'eutectique binaire (Na-K)NO₃. Il faut ajouter qu'en utilisant les mêmes méthodes, ces auteurs ont pu déceler au cours d'un travail précédent (17) les espèces NO⁺ et NO₂⁺, à partir de solutions de NO₂⁻, NO₃⁻, NO et NO₂ (N₂O₄) en milieu H₂SO₄ concentré. Il est toutefois possible que la sensibilité des méthodes utilisées ne soit pas suffisante pour déceler l'ion NO₂⁺ dans les nitrates fondus, étant donné les faibles concentrations de cette espèce.

Selon *Topol et coll.* (16) la réaction de dissociation de l'ion nitrate serait la suivante :

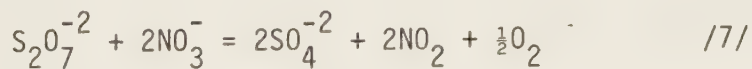


et l'espèce acide réagissante serait alors NO₂.

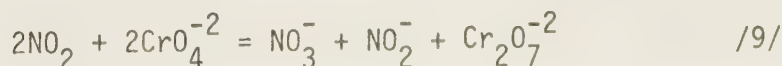
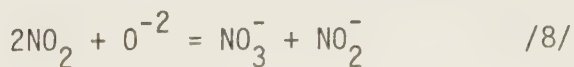
La constante d'équilibre K₆ a été calculée (18) :

$$K_6 = 3,5 \cdot 10^{-38} \text{ à } 327^\circ\text{C}$$

L'addition d'acide fort (par ex. S₂O₇⁻²) favoriserait la formation de dioxyde d'azote et d'oxygène :



Il a par ailleurs été démontré que le dioxyde d'azote se comporte comme un acide en réagissant avec l'ion oxyde et avec des bases fortes :



1.5.2.- Nature des espèces basiques dans les nitrates alcalins fondus.

Selon la définition donnée précédemment, une base serait une particule susceptible de libérer des ions oxydes O^{2-} . Le comportement de cet ion dans l'eutectique $(Na-K)NO_3$ a été étudié par *Zambonin et Jordan* (19-23). Leurs travaux ont montré que l'ion oxyde est relativement instable dans les nitrates alcalins fondus et qu'il y a lieu de tenir compte d'autres espèces tels les ions peroxydes O_2^{2-} et superoxydes O_2^- . Ces auteurs ont montré qu'il existe dans les nitrates fondus des équilibres d'oxydo-réduction entre les quatre formes de l'oxygène O_2 , O_2^- , O_2^{2-} , O^{2-} et les ions nitrates du solvant.

En effet, ils constatèrent à l'aide d'une électrode à disque tournant permettant de mesurer les courants de diffusion des différentes espèces en solution que l'ion oxyde, ajouté sous forme de Na_2O ou formé électrochimiquement *in situ* par réduction de l'ion nitrate, est quantitativement oxydé par l'ion nitrate selon la réaction :



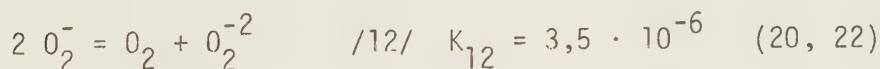
$$K_{10} = 1,37 \cdot 10^{-2} \quad (18)$$

et que l'ion peroxyde est également oxydé, avec formation de superoxyde :



L'ion superoxyde fut identifié par analyse des courbes voltammétriques d'oxydation et de réduction d'une solution de KO_2 , analyse qui montre également que le système redox O_2^-/O_2 est réversible (21).

Les réactions de dismutation suivantes ont également été étudiées :



$$K_{12} = 5 \cdot 10^{-7} \quad (18, 25)$$

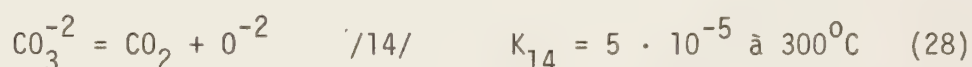
$$K_{12} = 2 \cdot 10^{-5} \quad (26)$$



$$K_{13} = 3,56 \cdot 10^{-7} \quad (18)$$

Kust (27) a obtenu des résultats qui sont en contradiction avec ceux de *Zambonin et Jordan*. Cet auteur a en effet montré que la titration permanganométrique effectuée sur le produit de la mise en solution dans de l'eau d'un mélange eutectique (Na-K)NO₃ équilibré pendant 48 heures sous vide avec une certaine quantité d'ions oxydes, est négative en ce qui concerne la présence de nitrites qui devraient cependant apparaître à la suite des réactions /10/ et /11/.

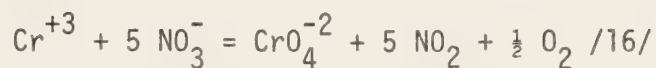
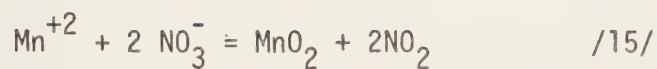
Il est à noter que la source d'ion oxyde utilisée était l'ion carbonate qui se dissocierait dans les nitrates alcalins selon la réaction :



Actuellement, la vraie nature des espèces basiques présentes dans les nitrates alcalins fondus n'est pas connue avec certitude. Certains auteurs (29-32) prétendent que ces espèces seraient en fait des ions oxydes associés à un ou plusieurs ions nitrates. Ainsi, *Zintl, Morawietz* (29) et *Kohlmüller* (30) proposent l'espèce orthonitrate NO₄⁻³ alors que l'ion pyronitrate N₂O₇⁻⁴ est suggéré par *Shams et Din et coll.* (31-32), sur la base de nombreuses titrations potentiométriques complétées d'analyses aux rayons X.

1.6.- Propriétés oxydo-réductrices des nitrates alcalins fondus.

Des travaux effectués dans les nitrates alcalins fondus ont montré que l'ion nitrate est un oxydant fort, capable de convertir par exemple le manganèse II en manganèse IV (33) et le chrome III en chrome VI (34), selon les réactions :



Par analogie avec l'acide nitrique concentré, ces propriétés oxydantes ont tout d'abord été attribuées à la présence, dans ces milieux, de l'ion nitronium tel que l'a postulé *Kust et Duke* (14). *Jordan* (22) a repoussé cette hypothèse et prétend que ce sont les espèces superoxydes qui seraient à l'origine des propriétés oxydantes des nitrates alcalins fondus.

2.- PARTIE EXPERIMENTALE.

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié le comportement chimique et électrochimique de deux mélanges eutectiques de nitrates alcalins :

l'eutectique binaire $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ PF 220°C

l'eutectique ternaire $(\text{Na-K-Li})\text{NO}_3$ PF 120°C

ainsi que des solutions d'oxydes, de peroxydes, de nitrites, de chromates et de bichromates dans ces milieux.

Les produits utilisés au cours de ces essais sont présentés ci-dessous :

Sel	Qualité	Fabrication	Pureté
NaNO_3	pour analyse	Merck AG Darmstadt	99%
KNO_3	pour analyse	Merck AG Darmstadt	99%
LiNO_3		Schuchardt MUnchen	99,6%
LiNO_3	suprapur	Merck AG Darmstadt	
Na_2CrO_4	extra pur	Merck AG Darmstadt	99,5%
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	pur	Siegdried Zofingen	
AgNO_3	pour analyse	Merck AG Darmstadt	99,8%
Li_2O		Schuchardt München	98%
Na_2O_2	pour analyse	Merck AG Darmstadt	95%
NaNO_2	pour analyse	Merck AG Darmstadt	99%

La cellule utilisée, représentée sur la figure 1 est essentiellement composée d'une cuve cylindrique en verre pyrex ($\varnothing$ 50 mm, hauteur 150 mm) et d'un couvercle métallique amovible percé de plusieurs orifices.

L'électrode de travail est constituée par un fil de platine poli de 1 mm de diamètre, dont la surface apparente (env. 0,1 cm²) est limitée par un tube de verre qui est soudé sur le fil. Pour certains essais (électrolyses prolongées), une plaque de platine de 2 cm² de surface apparente a été utilisée.

L'électrode auxiliaire est constituée par un creuset cylindrique de platine, ajusté sur la cuve en verre, qui fait également office de récipient pour le bain de nitrate.

L'électrode de référence est constituée par la demi-pile Ag/AgNO₃ 0,07 m (Na-K)NO₃// ou Ag/AgNO₃ 0,01 m (Na-K-Li)NO₃/ /, selon le type d'expérience effectué. La demi-pile de référence est séparée du bain électrolytique par un bulbe de verre à paroi mince, selon le modèle proposé par divers auteurs (35-37). La résistance d'une telle membrane est de l'ordre de 20 k Ω à 250°C et de 20 M Ω à 150°C.

Le nitrate d'argent est ajouté dans le bulbe après fusion du mélange de nitrates qu'il contient.

Un four à résistance (300 W) a été utilisé pour chauffer une cuve en acier inoxydable contenant un bain eutectique ternaire (Na-K-Li)NO₃. C'est dans ce bain qu'est plongée la cellule. Un système de régulation électronique permet de maintenir la température constante à $\pm 1^{\circ}\text{C}$ près.

Les diverses mesures électrochimiques ont été effectuées au moyen des appareils suivants :

Potentiostat-galvanostat	Ame1 mod. 551
Générateur de fonction	Ame1 mod. 565

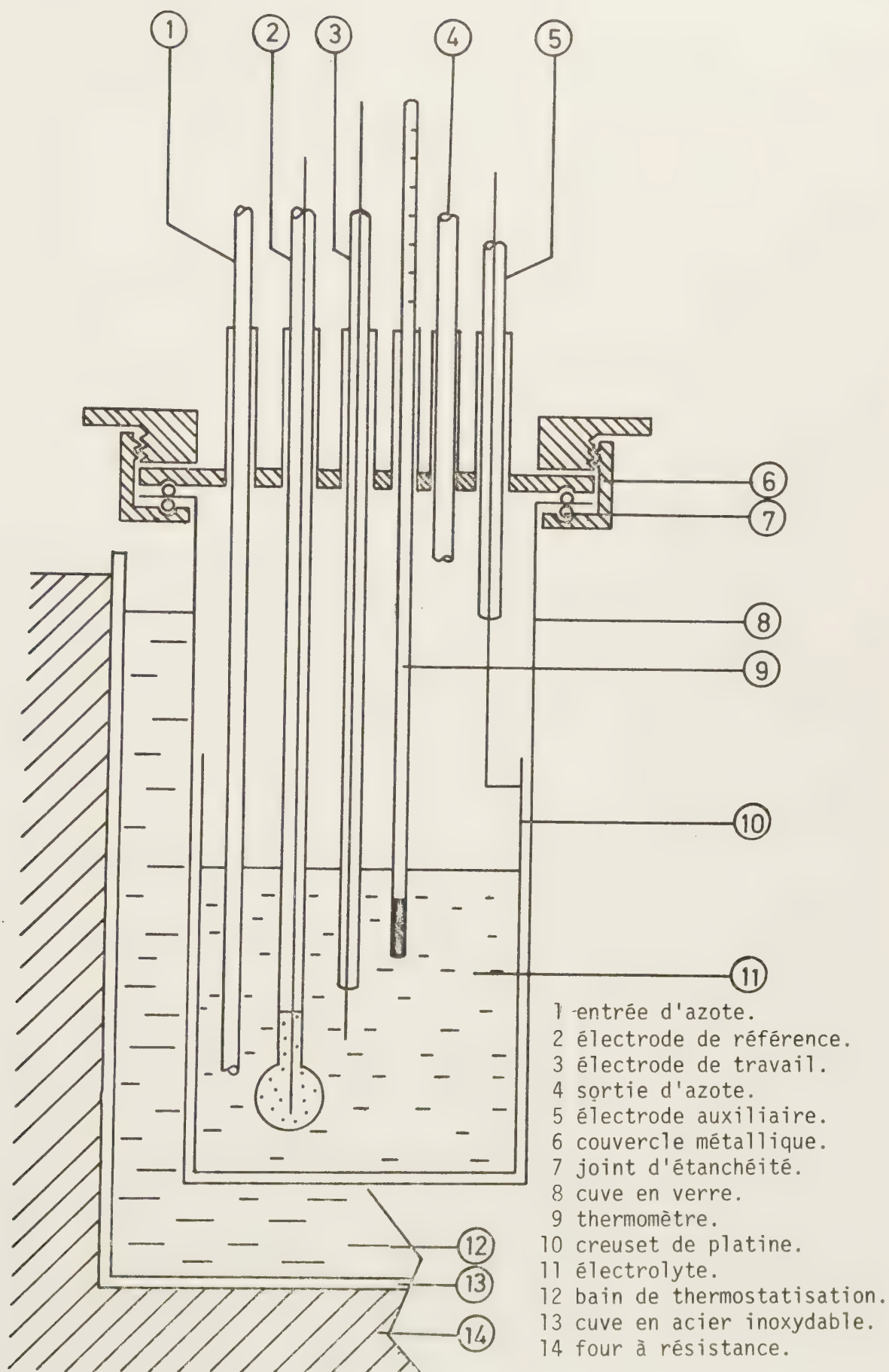


Fig. 1. Schéma de la cellule.

Intégrateur	Ame1 mod. 558
Enregistreur potentiométrique	X-Y Ame1 mod. 862
Enregistreur potentiométrique	X-Y Hewlett-Packard mod. 135 A.M.
Oscilloscope	Tektronix mod. 5103 N

2.1.- Préparation des mélanges eutectiques.

Les quantités respectives des constituants sont prélevées puis mélangées, par rotation lente du ballon rôdé dans lequel ils se trouvent, à l'aide d'un évaporateur rotatif sous vide de marque Rotavapor. Toutes les manipulations relatives au nitrate de lithium sont conduites dans une boîte à gants dont l'atmosphère est soigneusement desséchée. Les mélanges sont stockés dans des dessiccateurs sur du gel de silice. Le bain fondu est préparé par introduction dans la cellule d'une certaine quantité du mélange eutectique envisagé. La déshydratation finale est effectuée après la fusion du bain par barbotage d'azote sec ($H_2O < 5$ v.p.m.) pendant au minimum 12 heures avant le début de l'expérience.

2.2.- Méthodes utilisées.

2.2.1.- Electrolyse à potentiel contrôlé.

Cette méthode consiste à oxyder anodiquement ou à réduire cathodiquement une espèce en solution en maintenant constante la différence de potentiel appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (le montage comporte trois électrodes). Pour ce faire, on utilise un potentiostat, lequel opère électroniquement la régulation de la différence de potentiel appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. L'intégration simultanée de la variation de l'intensité du courant en fonction du temps donne la quantité d'électricité utilisée. L'analyse quantitative des produits de la réaction permet alors de tirer des conclusions quant à la nature de la réaction chimique envisagée.

2.2.2.- Voltammétrie à variation linéaire de tension.

Les techniques voltammétriques, comme toutes les méthodes transitoires, sont mises en œuvre sur une électrode stationnaire dans des solutions non-agitées, de telle sorte que le transport des substances électroactives soit assuré exclusivement par diffusion. Pour que cette condition soit remplie, la solution doit contenir un excès de l'électrolyte indifférent permettant de minimiser le transport de matière par migration (sous l'effet du champ électrique).

Les vitesses de balayage utilisées sont comprises entre 10 à 20 mV/sec jusqu'à quelques dizaines de V/sec et plus. La limite inférieure est imposée par l'apparition des phénomènes de convection naturelle et la limite supérieure (qui peut varier sensiblement) est due à l'augmentation excessive de la chute ohmique et du courant capacitif.

La figure 2 représente le signal voltammétrique imposé à l'électrode de travail en fonction du temps. La tension de base E_B est une tension au repos ou une tension imposée potentiostatiquement par rapport à l'électrode de référence utilisée. La différence $E_F - E_B$ constitue l'amplitude du signal et le rapport de cette amplitude sur le temps nécessaire pour passer de E_B à E_F définit la vitesse de balayage.

Le balayage effectué peut être simple, triangulaire ou cyclique (voir fig. 2). La réponse enregistrée est donnée par la variation du courant en fonction de la surtension imposée à l'électrode de travail. Elle se présente sous la forme d'un pic (voir fig. 3), qui caractérise une réaction d'électrode ou l'étape d'une réaction complexe. La forme même du pic résulte d'une superposition de la réaction de transfert de charge et de la diffusion. Ainsi, l'augmentation initiale du courant est due à une accélération de la vitesse de la réaction électrochimique provoquée par l'accroissement du potentiel. Lorsque la diffusion commence à contrôler la réaction (en raison de l'augmentation de l'épaisseur de la couche de diffusion), on observe successivement le maximum et la diminution de l'intensité du courant.

Le courant du pic i^P est donné par :

$$i^P = kn^{3/2} A D_x^{1/2} C_x S^{1/2} \quad /17/ \quad (38, 39)$$

s'il s'agit d'une réaction électrochimique rapide contrôlée par la diffusion (réaction réversible) et par

$$i^P = k' (\alpha n_a)^{\frac{1}{2}} nA D_X^{\frac{1}{2}} C_X S^{\frac{1}{2}} \quad /18/$$

dans le cas d'une réaction lente (irréversible).

k et k' : coefficient numérique dépendant de la température.

n : nombre d'électrons échangés.

n_a : nombre d'électrons échangés au cours de l'étape déterminante de vitesse.

α : coefficient de transfert.

A : surface de l'électrode de travail (cm^2).

D_X : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (cm^2/sec).

C_X : concentration de l'espèce électroactive au sein de la solution (mole/ml).

S : vitesse de balayage en tension (V/sec).

Le pic peut être caractérisé par sa tension E^P ou par $E_{\frac{1}{2}}^P$ (voir fig. 3) tension pour laquelle $i = i^P/2$ lors de l'augmentation de l'intensité en début de pic. Les valeurs E^P et $E_{\frac{1}{2}}^P$ ne varient pas avec la vitesse de balayage dans le cas d'une réaction électrochimique rapide, par contre, dans le cas d'une réaction lente, le pic se déplace lorsque S augmente. Dans tous les cas $E^P - E_{\frac{1}{2}}^P$ est constant et vaut, (38-39) dans le cas d'une réaction rapide :

$$E^P - E_{\frac{1}{2}}^P = \frac{2,199 RT}{nF} \quad (\text{V}) \quad /19/$$

dans le cas d'une réaction lente :

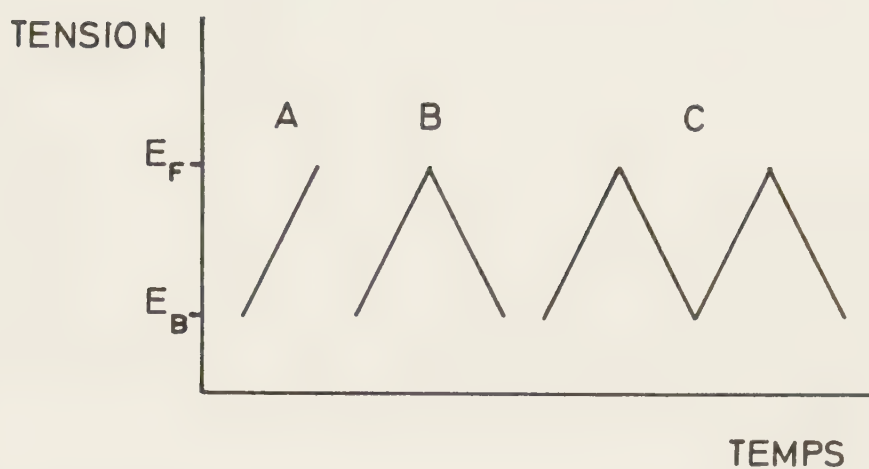
$$E^P - E_{\frac{1}{2}}^P = \frac{1,857 RT}{\alpha nF} \quad (\text{V}) \quad /20/$$

R : constante des gaz parfaits (Joule/mole. $^{\circ}\text{K}$)

T : température absolue ($^{\circ}\text{K}$)

F : constante de Faraday (Cb)

α, n : même signification que ci-dessus.



- A voltammétrie linéaire.
- B voltammétrie triangulaire.
- C voltammétrie cyclique.

Fig. 2. Programme de variation imposé à la tension.

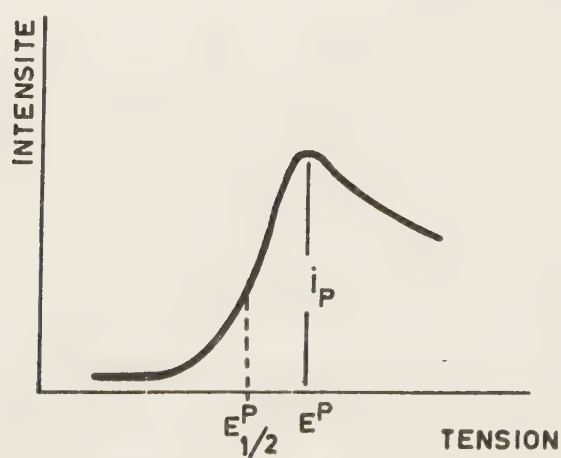


Fig. 3. Réponse en courant pour un signal linéaire en tension.

L'intérêt de la voltammétrie linéaire et cyclique est dû au fait que cette méthode permet de mettre en évidence les étapes intermédiaires d'un processus électrochimique complexe et éventuellement de déterminer la nature des espèces électroactives formées à l'interface électrode-solution.

Certains critères basés sur la variation de l'intensité du courant et celle du déplacement de E^P et $E_{1/2}^P$ en fonction de la vitesse de balayage, permettent de caractériser des schémas réactionnels complexes (40) du type CE, ECE etc ... (E = transfert de charge, C = réaction chimique).

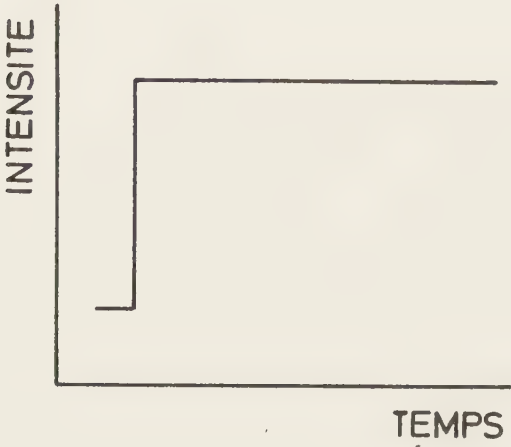
2.2.3.- Chronopotentiométrie.

Comme dans le cas de la voltammétrie à balayage de tension, la chronopotentiométrie est basée sur les phénomènes de diffusion en régime transitoire. C'est une méthode galvanostatique qui consiste à étudier la variation de la tension de l'électrode indicatrice en fonction du temps (par rapport à une électrode de référence) lorsqu'un courant d'intensité constante est imposé au système.

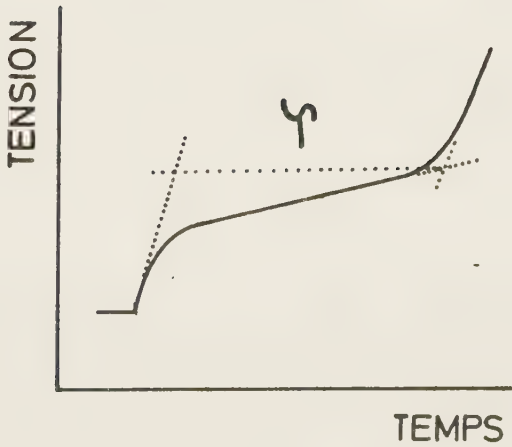
Au cours de la réaction (après avoir imposé le courant), on observe une diminution de la concentration de l'espèce électroactive à l'interface. Les lois chronopotentiométriques ne sont vérifiées que si cette espèce arrive à l'interface par diffusion, ce qui nécessite l'utilisation d'un électrolyte indifférent, beaucoup plus concentré que la substance électrochimiquement active de la réaction envisagée. De plus, le temps de transition (temps nécessaire pour épuiser l'espèce électroactive à l'interface) doit être suffisamment court pour que la convection naturelle ne puisse intervenir. L'équation fondamentale de la chronopotentiométrie relie le temps de transition à la densité de courant imposée et à la concentration de l'espèce électroactive au sein de la solution (38) :

$$\tau^{\frac{1}{2}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}} n F D_x^{\frac{1}{2}} C_x}{2 i_0} \quad /21/$$

La figure 4 représente schématiquement la forme du signal imposé en courant et la réponse correspondante en tension.



Signal imposé en courant



Réponse en tension

Fig. 4

- τ : temps de transition (sec).
 i_0 : densité de courant (A/cm²).
 C_x : concentration de l'espèce électroactive au sein de la solution (mole/ml).
 D_x : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (cm²/sec).
 n : nombre d'électrons échangés.
 F : constante de *Faraday* (Cb).

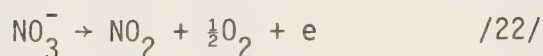
La variation linéaire de $i_0 \tau^{\frac{1}{2}}$ avec C_x est à la base des applications analytiques de cette méthode.

L'interprétation mathématique des chronopotentiogrammes (41) a permis d'établir des critères spécifiques pour de nombreux schémas cinétiques qui sont basés sur la variation de la tension d'électrode durant le temps de transition ainsi que sur le déplacement du paramètre $E_{\frac{1}{4}}$ (tension d'électrode lorsque $t = \tau/4$) en fonction de la densité de courant ou de la concentration de l'espèce électroactive en solution.

2.3.- Comportement électrochimique et propriétés redox de l'eutectique (Na-K)NO₃.

2.3.1.- Etude de la réaction d'oxydation.

L'oxydation anodique des nitrates alcalins fondus conduit à la formation d'un mélange de dioxyde d'azote et d'oxygène selon la réaction :



La stoechiométrie de cette réaction a été vérifiée par *Jordan et coll.* (34) qui ne spécifie toutefois pas la méthode utilisée à ce effet.

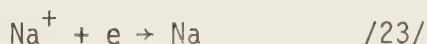
Triaca et Arvia (51) ont étudié la cinétique de cette réaction entre 220 et 470°C sur une anode en platine. Ils ont observé que l'étape déterminante de vitesse varie en fonction de la surtension imposée à l'électrode de travail et ont proposé différents mécanismes.

Essais d'électrolyse.

Des électrolyses à haute densité de courant ($0,1 \text{ A/cm}^2$) ont été effectuées dans $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ à 250°C avec des électrodes de platine. Les gaz anodiques ont été séparés quantitativement par solidification de l'oxyde d'azote (N_2O_4) ($\text{PF} = -11,2^\circ\text{C}$) et l'oxygène est recueilli dans une burette à gaz thermostatée. En fin d'électrolyse la masse de tétraoxyde formée est déterminée par pesée et le volume d'oxygène est lu directement sur la burette de stockage. Les rendements en courant, calculés en comparant les quantités pratiques de NO_2 et O_2 obtenues aux quantités théoriques que l'on devrait obtenir selon la réaction /22/, sont de l'ordre de 94% et le rapport molaire $\text{NO}_2/\text{NO}_2 + \text{O}_2$ est égal à 0,66. Les résultats indiquent que la réaction de décomposition anodique de l'eutectique $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ à 250°C correspond effectivement à l'équation /22/.

2.3.2.- Etude des réactions de réduction.

Bartlett et Johnson (43) ont montré que le nitrate de sodium fondu peut être réduit cathodiquement selon la réaction :



En présence d'ions NO_3^- le sodium métallique est instable et réduit l'ion nitrate en azote :



Cependant qu'à forte densité de courant une partie du métal formé à la cathode subsiste en étant protégé par une couche d'oxyde superficielle.

Si la réaction /24/ a réellement lieu, les résultats obtenus par *Arvia et coll.* (44-46) sont discutables. Ces auteurs prétendent en effet avoir mesuré la tension réversible de décomposition de piles au sodium,

au potassium et au lithium après avoir formé ces dernières par électrolyse des nitrates correspondants.

2.3.2.1.- Essais d'électrolyse.

Des électrolyses globales à haute densité de courant ($0,1 \text{ A/cm}^2$) ont été effectuées dans l'eutectique binaire $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ à 250°C .

La réaction de réduction est accompagnée d'un dégagement gazeux et de la formation à la cathode d'un dépôt blanc parsemé de billes grises, ces dernières étant par ailleurs le point de départ du dégagement gazeux. Des analyses qualitatives ont permis d'identifier ces billes comme étant formées de sodium métallique alors que le dépôt blanc a été identifié comme étant de l'oxyde de sodium.

Le dégagement gazeux observé résulte probablement d'une réaction chimique secondaire car il continue à se manifester plusieurs minutes après l'interruption du courant, bien qu'il débute instantanément avec la mise en marche de l'électrolyse.

Une analyse par chromatographie en phase gazeuse (Tamis moléculaire Linde 5 A) a montré que la gaz cathodique était de l'azote pur. Pour recueillir ce gaz et l'amener dans la prise du chromatographe, une cloche de verre a été placée autour de la cathode.

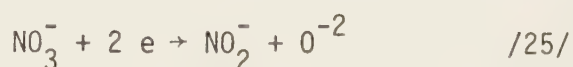
Par ailleurs, nous avons constaté que des additions de sodium métallique dans l'eutectique binaire à 250°C ainsi que dans du nitrate de sodium fondu à 350°C sont accompagnées d'une réaction très vive, ce qui n'est pas étonnant en regard de la valeur très négative de l'enthalpie libre de la réaction /24/.

Les résultats obtenus montrent que la décomposition cathodique de l'eutectique binaire $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ à 250° se déroule de manière analogue à la réduction du nitrate de sodium fondu à 340° . En effet, la mise en évidence de sodium métallique et d'oxyde de sodium sur l'électrode et l'analyse du gaz cathodique semblent confirmer les réactions /23/ et /24/ postulées par *Bartlett et Johnson* (43) lors de l'étude de la réduction cathodique de NaNO_3 fondu.

2.3.2.2.- Etude de la réduction de l'ion nitrate.

Un examen plus détaillé de la réduction de $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ fondu montre que ce phénomène se fait en deux étapes. La figure 5 représente une courbe de polarisation cathodique potentiostatique obtenue à la suite d'un balayage en tension par pas de 100 mV toutes les deux minutes.

La première étude relative à la réaction de réduction ayant lieu à -1600 mV vs Ag/Ag^+ , a été faite par *Hills et Johnson* (47) qui ont postulé les réactions suivantes :



Par la suite, *Swofford et Laitinen* (48) ont effectué des réductions à potentiel contrôlé dans la région du pic de réduction et ont pu doser les espèces nitrite et oxyde après dissolution du compartiment cathodique dans de l'eau.

Les rendements en courant relatifs à ces deux espèces sont respectivement égaux à 94 et 95%. Ces résultats excluent donc la réaction /26/ et confirment la réaction /25/.

Ces auteurs ont également attribué le maximum d'intensité du courant qui apparaît à -1600 mV au blocage de l'électrode dû à la précipitation d'oxyde de sodium, en raison d'un excès local d'ions oxydes. Le palier qui succède au maximum de courant est assimilé au courant de maintien de la couche d'oxyde qui est lentement solubilisée, l'intensité de ce courant pouvant être considérée comme étant proportionnelle à la vitesse de dissolution.

Bartlett et Johnson (43) ont également effectué des réductions potentiostatiques dans le nitrate de sodium fondu à 340°C à -1350 mV vs Ag/Ag^+ . Le rendement en courant pour la formation des nitrites était égal à 94%. Ce résultat les a amenés à conclure que d'autres réactions ont lieu simultanément à la réaction /25/ et ils ont proposé les réactions suivantes, en se basant sur des considérations thermodynamiques :

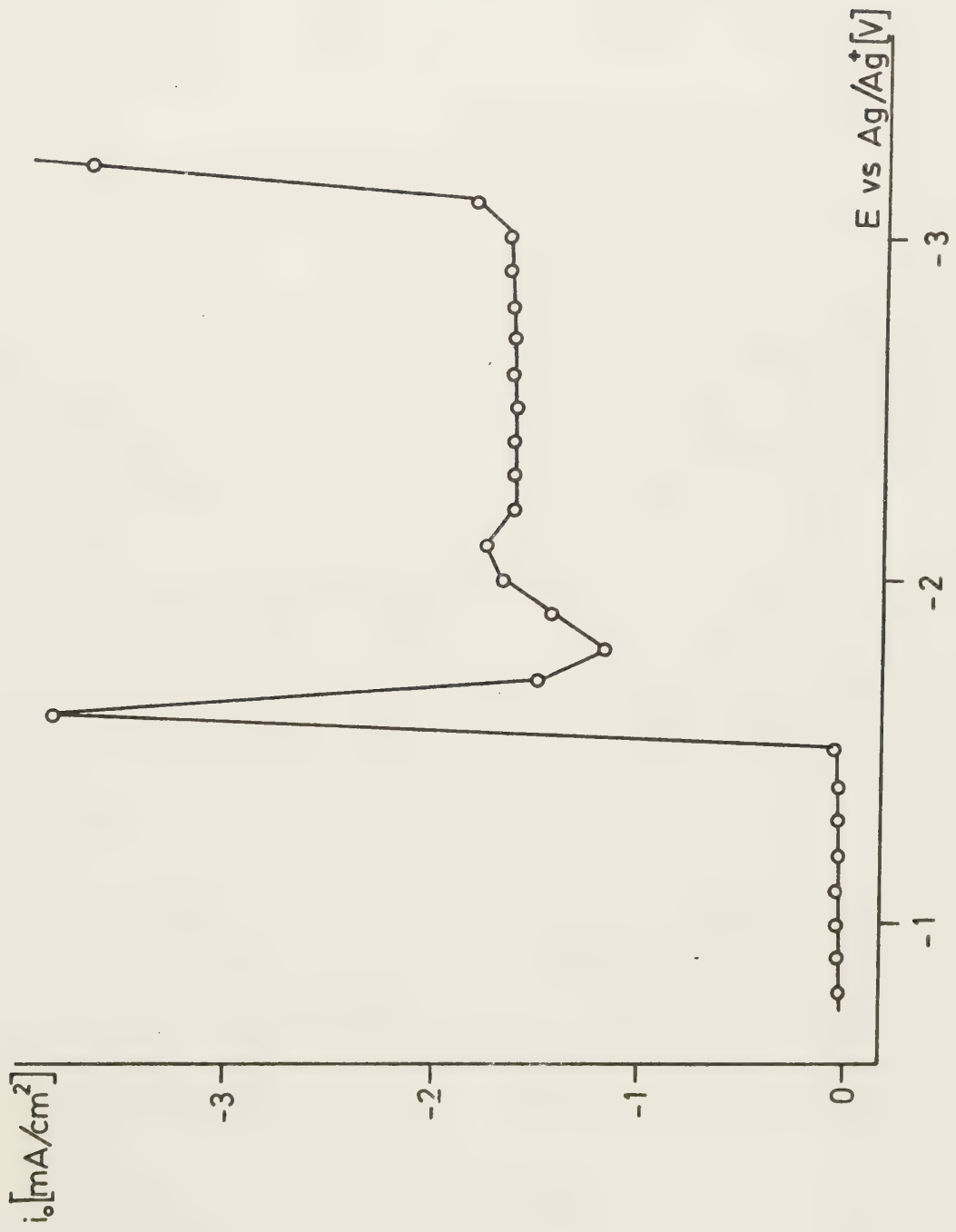
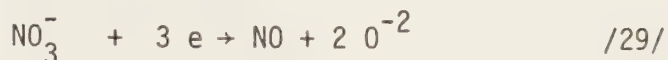
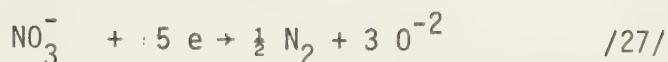
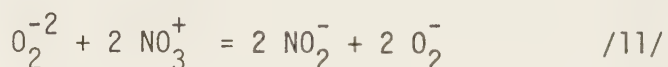
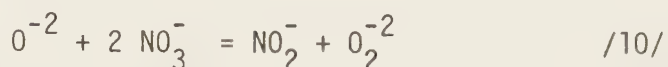


Fig. 5. Courbe de polarisation cathodique potentiostatique.



Parallèlement, *Zambonin* (27) a montré que des réactions secondaires d'oxydo-réduction tendaient à transformer l'ion oxyde formé en peroxyde et en superoxyde :



Cet auteur a montré que des solutions 2×10^{-3} m. en ions oxydes dans l'eutectique (Na-K) NO_3 à 227°C sont transformées quantitativement en un mélange de peroxyde et de superoxyde. L'emploi d'une électrode à disque tournant a permis de suivre les variations de concentration des différentes espèces oxygénées au cours du temps.

Electrolyses à potentiel contrôlé.

Des électrolyses à potentiel contrôlé ont été effectuées à -1600 mV vs Ag/Ag^+ 0,07 m, en utilisant comme électrode de travail le creuset de platine qui joue habituellement le rôle d'électrode auxiliaire, afin d'avoir une surface d'électrode aussi grande que possible.

L'électrode auxiliaire utilisée est constituée par une plaque de platine de 2 cm² de surface, qui est placée dans un tube de verre muni d'un verre fritté de porosité n^0_3 à son extrémité inférieure. Ce montage permet de séparer la cellule en deux compartiments. Il est schématisé par la figure 6.

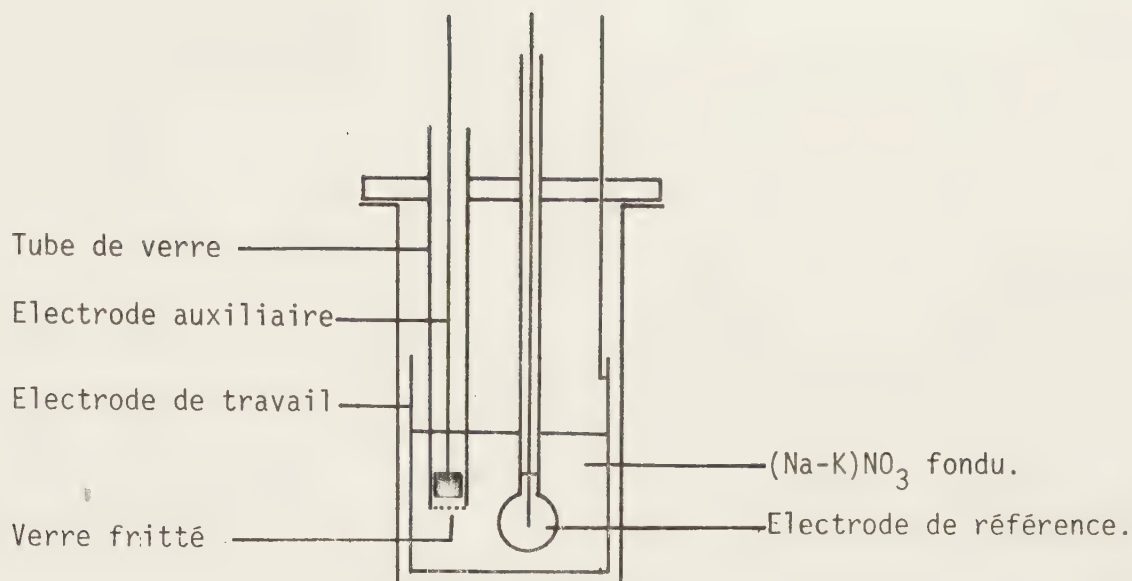


Fig. 6.

En fin d'opération, le compartiment anodique est extrait de la cellule et la solution restant dans le creuset de platine (compartiment cathodique), est équilibrée pendant 5 heures par un barbotage d'azote sec d'environ 3 litres/heure. A la suite de cette opération, le bain est solidifié puis dissous dans un volume d'eau bidistillée.

L'analyse quantitative de l'alcalinité de la solution a été effectuée par alcalimétrie, au moyen HCl N/100, en utilisant le rouge de méthyle comme indicateur. La détermination des nitrites a été effectuée par colorimétrie à pH 1 du N-phényl-1-naphtylamine-4-acétophénone ($\epsilon = 49.000$) composé obtenu par diazotation du 4-amino-acétophénone, suivi d'une copulation avec le N-phényl-1-naphtylamine (49).

La sensibilité de la méthode est égale à 0,01 ng de NO₂⁻ par ml et la précision est estimée à 4%.

Toutes les déterminations ont été effectuées à 25°C par rapport à un blanc et à l'aide de cuve quartz de 1 cm. Un spectromètre Beckmann

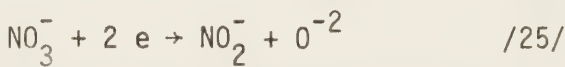
BD-G a été utilisé.

Résultats :

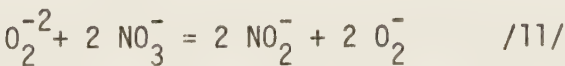
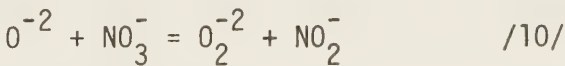
Essai	iong. NO_2^- ; O^{-2} théorique	iong. O^{-2} obtenu	iong. NO_2^- obtenu	* $\text{R}_{\text{crt}} \text{O}^{-2}$	* $\text{R}_{\text{crt}} \text{NO}_2^-$
1	$1,036 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	94,7%	111,0%
2	$1,036 \cdot 10^{-3}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$	96,0%	113,0%

* R_{crt} = rendement en courant

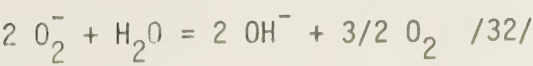
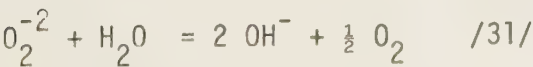
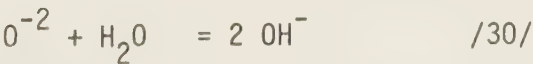
Les quantités théoriques ont été calculées sur la base de l'équation :



Les résultats obtenus sont en contradiction avec ceux de *Swofford et Laitinen* (48) d'une part, et *Bartlett et Johnson* (43) d'autre part, qui ont obtenu des rendements en courant de l'ordre de 95% pour les nitrites. Ils semblent par contre confirmer l'hypothèse de *Zambonin et Jordan* (19-23) qui ont postulé les réactions secondaires suivantes :



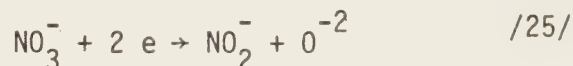
Ces réactions sont vraisemblablement à l'origine de l'excès de nitrite enregistré. Les réactions /10/ et /11/ n'influencent pas la valeur des rendements en courant établis pour l'ion O^{-2} car lors de la dissolution du bain dans l'eau, les réactions suivantes ont lieu :



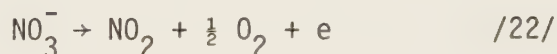
et l'alcalinité finale de la solution aqueuse est la même qu'il s'agisse des ions O^{-2} , O_2^{-2} ou O_2^- . Les rendements en courant relatifs à l'ion oxyde sont en accord avec la stoechiométrie de la réaction /25/.

Etude voltammétrique.

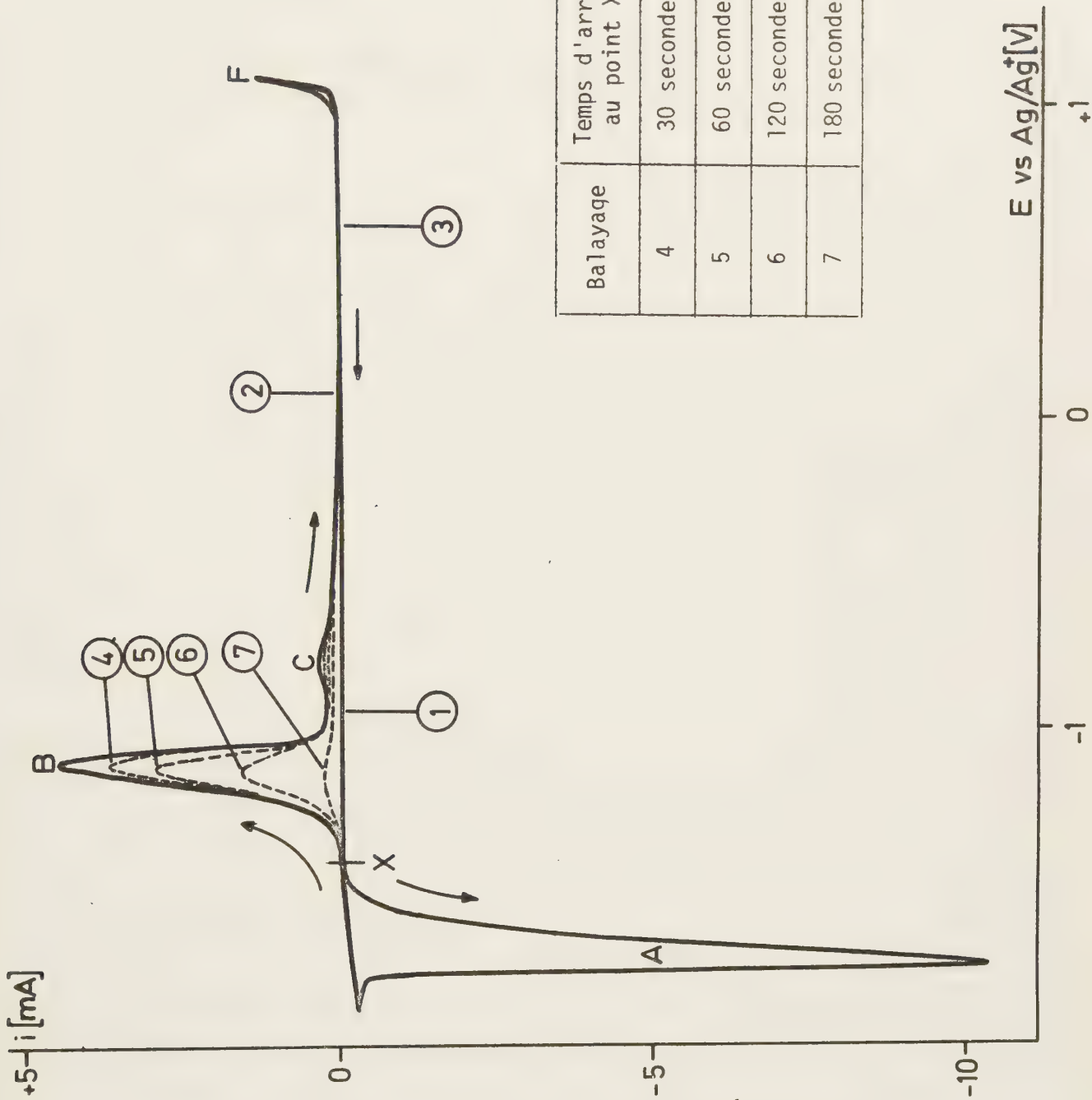
Cette étude a été réalisée avec une électrode de platine (fil de platine $\varnothing$ 1 mm) dans l'eutectique binaire (Na-K)NO₃ à 250°C. La figure 7 représente un voltammogramme enregistré à la vitesse de 50 mV/sec. Le balayage cathodique ① (0 à -1900 mV vs Ag/Ag⁺) met en évidence le pic A qui correspond à la réduction de l'ion nitrate :



L'inversion du sens de balayage à la suite de cette réaction (balayage anodique ② ; -1900 à +1200 mV) fait apparaître les pics B et C qui doivent être attribués à l'oxydation des produits de la réaction /25/ car ils n'apparaissent pas si celle-ci n'a pas eu lieu préalablement. Le mur anodique F correspond à la réaction d'oxydation de l'ion nitrate étudiée précédemment (voir 2.3.1.-) :



Le balayage cathodique ③ (+1200 à 0 mV) ramène l'électrode de travail à sa tension initiale, sans qu'aucun pic supplémentaire ne soit décelable.



Fif. 7. Comportement voltamétrique
de $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ à 250°C
 $S = 50 \text{ mV/sec.}$

- Etude du pic A.

L'étude voltammétrique de la réduction de l'ion nitrate, selon la réaction /25/, a donné les résultats suivants :

S	E^A	i_0^A	$i_0^A/S^{1/2}$	$E^A - E_{1/2}^A$
20	-1715	50,3	11,3	70
50	-1740	80,3	11,4	70
100	-1765	113,3	11,3	65
200	-1790	159,8	11,3	70
500	-1840	236,0	10,6	75
1000	-1900	315,0	10,3	80
2000	-1990	441,0	9,9	80

- S = vitesse de balayage (mV/sec).
 E^A = tension du pic (mV vs Ag/Ag⁺).
 $E_{1/2}^A$ = tension à laquelle $i_0^A = i_0^A/2$ (mV vs Ag/Ag⁺).
 i_0^A = densité de courant mesurée au sommet du pic A (mA/cm²).

Interprétation des résultats :

Le déplacement cathodique du pic A avec l'augmentation de la vitesse de balayage montre qu'il s'agit d'une réaction irréversible (38, 39).

La variation de $E^A - E_{1/2}^A$ et de $i_0^A/S^{1/2}$ en fonction de la vitesse de balayage est représentée par la figure 8.

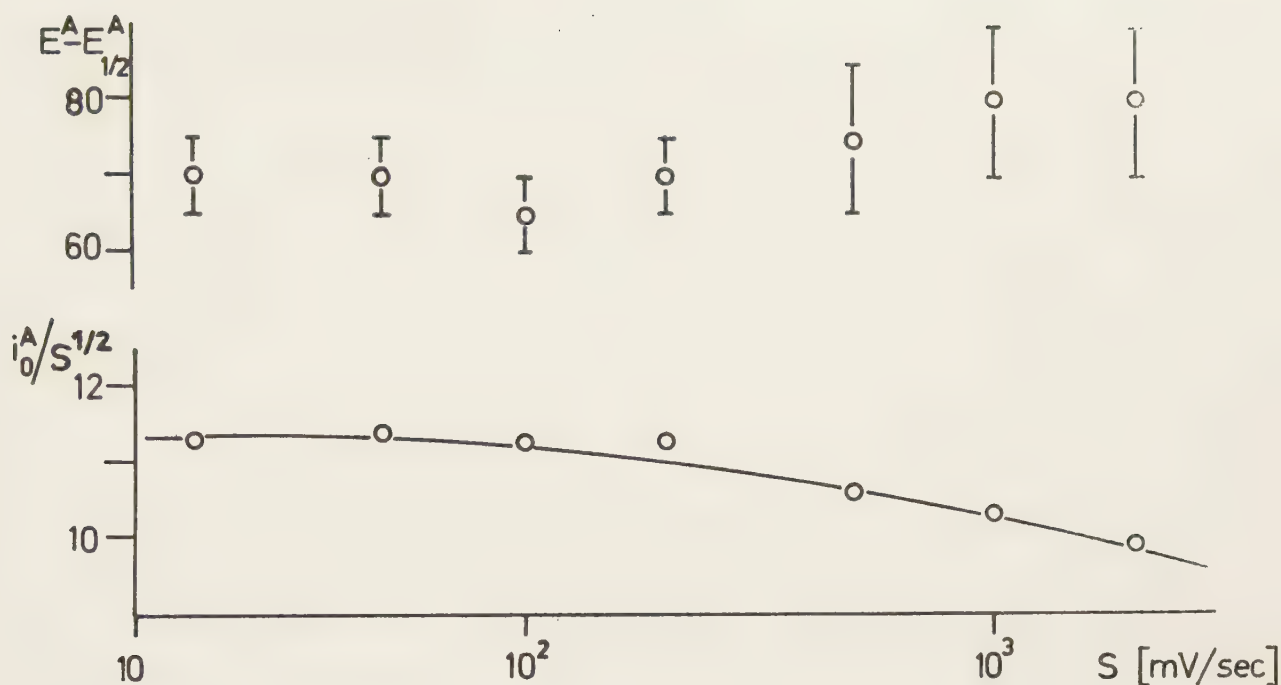


Fig. 8

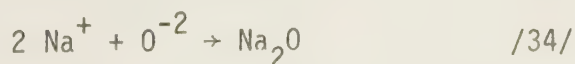
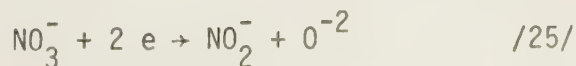
La valeur moyenne de la différence $E^A - E_{\frac{1}{2}}^A$ est égale à 73 mV. Cette valeur permet de calculer le coefficient de transfert α pour la réaction de réduction de l'ion nitrate. Pour une réaction irréversible, on a en effet la relation (voir 2.2.2.-).

$$E^P - E_{\frac{1}{2}}^P = \frac{1,857 RT}{\alpha n F} = \frac{0,084}{\alpha n} \quad V \text{ à } 250^\circ C \quad /20/$$

Le calcul conduit aux valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \alpha n &= 1,15 \\ \text{et} \quad \alpha &= 0,57 \text{ pour } n = 2 \end{aligned}$$

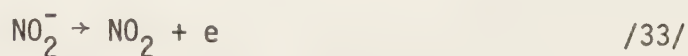
La variation du rapport $i_0^A / S^{1/2}$ avec la vitesse de balayage est conforme au modèle proposé par *Nicholson et Schain* (40) pour un transfert de charge suivi d'une réaction chimique irréversible qui correspondrait, en l'occurrence, aux réactions suivantes :



2.3.2.3.- Etude des phénomènes B et C.

Les pics B et C sont liés à une réduction préalable de l'ion nitrate (pic A) et correspondent par conséquent à l'oxydation des produits de la réaction /23/, soit l'ion oxyde et l'ion nitrite.

En fait, la réaction d'oxydation de l'ion nitrite selon l'équation :



est à exclure dans la région des pics B et C, car il a été montré (16, 50) que cette réaction se fait réversiblement à +400 mV. Le pic B doit donc être attribué à l'oxydation de l'oxyde de sodium à la surface de l'électrode à la suite de la réduction de l'ion nitrate (réaction /25/).

L'expérience suivante confirme que la substance oxydée à la tension du pic B est peu soluble dans le milieu étudié. Elle consiste à interrompre le balayage anodique ② à -1400 mV (point X, fig. 7) pendant 30, 60, 120 et 180 secondes, avant de la poursuivre de -1400 à +1200 mV. La figure 7 montre la variation de l'amplitude des pics B et C, en fonction de la durée du temps d'arrêt observé à -1400 mV. Un tel comportement ne peut s'expliquer que par l'oxydation en B d'un produit peu soluble, tel que l'oxyde de sodium formé lors de la réduction de l'ion nitrate. Une autre confirmation de cette hypothèse est fournie par l'étude de la variation du rapport des surfaces des pics B et A, en fonction de la vitesse de balayage. Comme le montre la figure 9, le rapport S_B/S_A augmente avec la vitesse de balayage, ce qui semble bien indiquer qu'il y a dissolution d'une partie du précipité d'oxyde de sodium au cours de l'enregistrement des phénomènes A et B, cette dissolution étant par ailleurs proportionnelle à la durée du balayage effectué pour enregistrer les pics A et B. Le rapport S_B/S_A tend vers la valeur de 0,75 pour $1/S = 0$, c'est à dire pour une vitesse de balayage infinie ou pour un temps de dissolution nul. La surface d'un pic voltammétrique étant proportionnelle à la quantité d'électricité échangée au cours de la réaction à laquelle il est associé, la valeur 0,75 implique que le nombre de coulombs échangés au cours de la réaction B

est égal aux 3/4 de celui consommé par la réaction A. Il en résulte que le nombre d'électrons associés à la réaction de transfert de charge B est égal à $0,75 \times 2 = 1,5$ puisque, comme nous l'avons montré précédemment, deux électrons sont consommés au cours de la réduction de l'ion nitrate (réaction /25/).

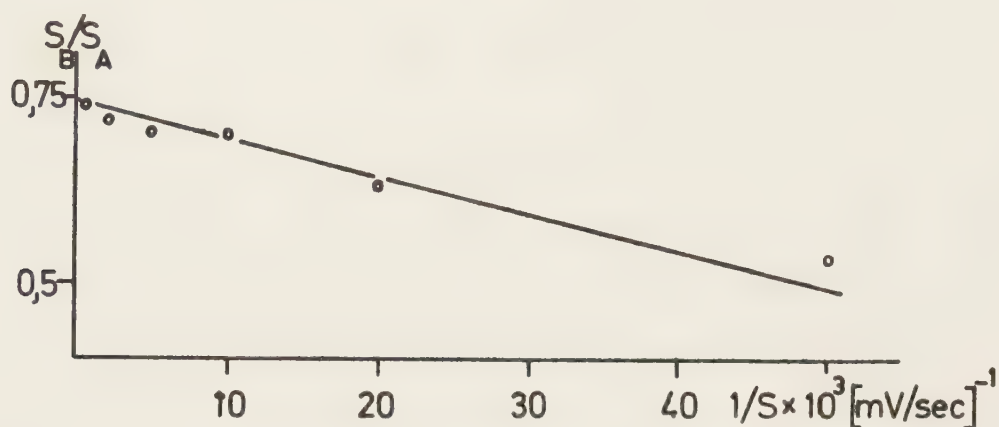
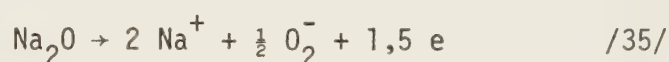


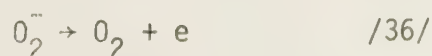
Fig. 9. Variation du rapport des surfaces des pics A et B en fonction de la vitesse de balayage.

Ces diverses constatations nous suggèrent l'équation globale suivante pour la réaction B :



qui indique que dans l'eutectique (Na-K)NO₃ à 250°C sur l'électrode de platine l'oxyde alcalin est oxydé directement en superoxyde soluble dans le milieu étudié. Le pic C devrait donc correspondre à l'oxydation de l'ion superoxyde, car il varie en intensité de la même manière que le pic B lorsque l'on observe un temps d'arrêt à -1400 mV, à la suite de la réduction A. Cela ne serait en effet pas le cas si le produit de la réaction /35/ n'était pas à l'origine du pic C.

D'autre part, une observation visuelle de la surface de l'anode, au cours de l'enregistrement du pic C, a permis de constater un dégagement gazeux absent auparavant. Ces diverses constatations suggèrent que la réaction ayant lieu dans la région du pic C est la suivante :



2.3.2.4.- Etude des phénomènes: D et E.

La figure 10 représente un voltammogramme enregistré sur une échelle de tension plus restreinte que précédemment (-500 à -2000 mV vs Ag/Ag⁺). Une inversion du sens du balayage à -500 mV, à la suite des balayages cathodique ① et anodique ② permet, en augmentant de 10 fois la sensibilité de l'échelle du courant, de mettre en évidence les pics D et E, lors du balayage cathodique ③ .

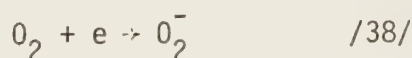
La tension du pic D est déplacée d'environ 100 mV par rapport à celle du pic C. Cette différence de potentiel correspond à la valeur théorique pour une réaction d'oxydo-réduction réversible, mettant en jeu un électron et qui est donnée par la relation suivante (38, 39) :

$$E^A - E^C = 2,218 \frac{RT}{nF} = \frac{0,102}{n} \text{ V (à } 250^\circ\text{C)} \quad /37/$$

avec E^A = tension du pic anodique.

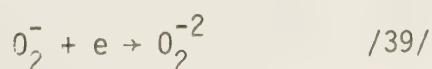
E^C = tension du pic cathodique.

Le pic D correspond donc à la réaction réversible de réduction de l'oxygène (vraisemblablement adsorbé à la surface de l'électrode à la suite de la réaction /36/), selon l'équation :



La preuve de la réversibilité du couple superoxyde-oxygène apportée par la voltammétrie cyclique confirme les résultats potentiométriques obtenus récemment par *Zambonin* (24, 25), concernant le comportement de l'électrode à oxygène dans les nitrates alcalins fondus.

Le pic E qui précède immédiatement la réduction de l'ion nitrate peut être attribué à la réduction de l'ion superoxyde, selon la réaction :



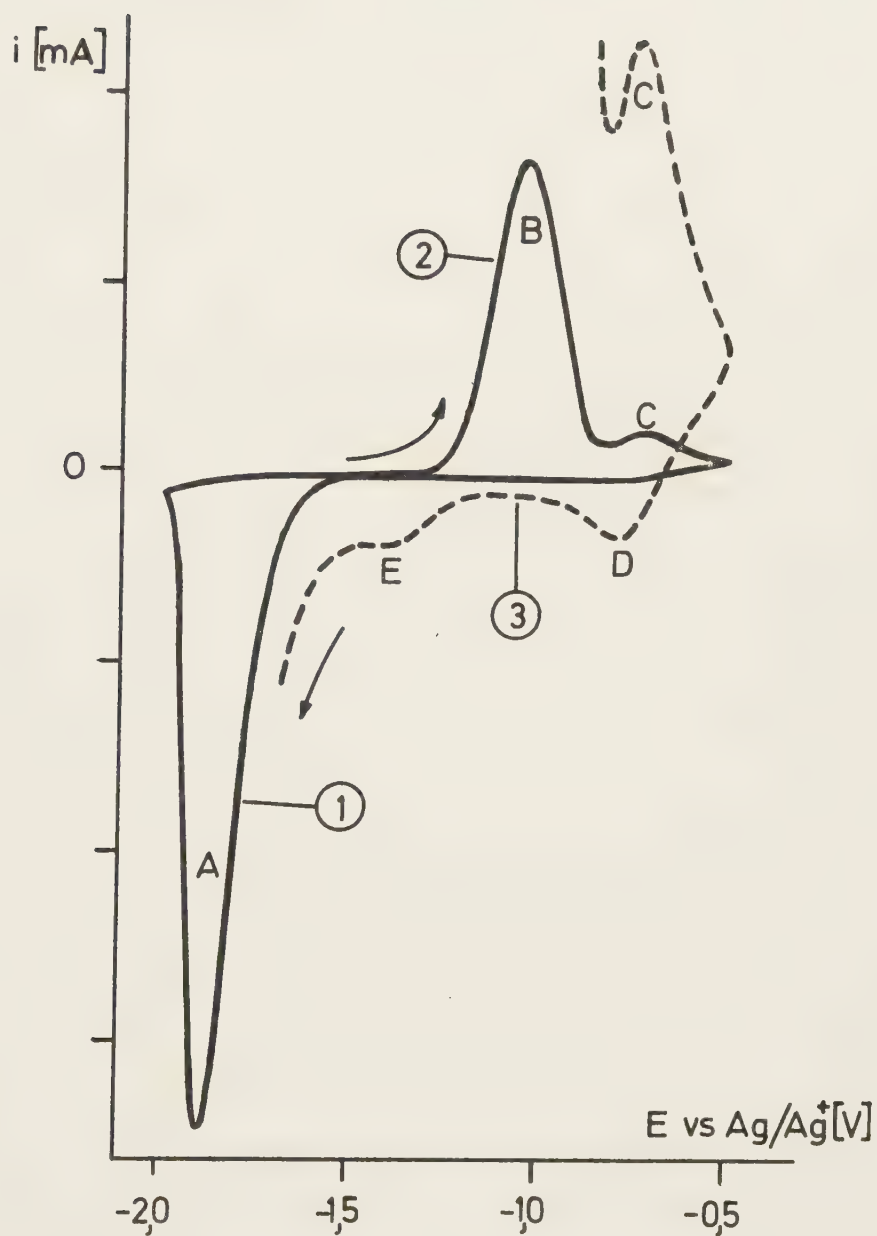


Fig. 10. Comportement voltammétrique de $(\text{Na-K})\text{NO}_3$
 $S = 200 \text{ mV/sec}$, $T = 250^\circ\text{C}$.

Le sommet de ce pic est en effet situé environ 50 mV plus cathodiquement que la tension de demi-vague du couple O_2^-/O_2^{2-} , égale à -1,28 V vs Ag/Ag⁺ 0,07 m (22).

2.3.3.- Conclusions.

L'étude coulométrique de la réaction de réduction de l'ion nitrate (réaction /25/) a permis de vérifier la stoechiométrie de cette réaction et a montré que des réactions d'oxydo-réduction avaient vraisemblablement lieu entre l'ion oxyde formé électrochimiquement et l'ion nitrate du solvant.

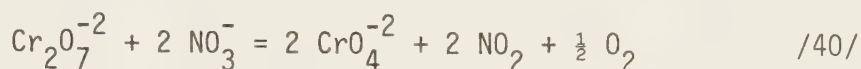
Les résultats obtenus confirment donc les hypothèses formulées précédemment par *Zambonin et Jordan* (19-23) en ce qui concerne l'instabilité relative de l'ion oxyde dans l'eutectique binaire (Na-K)NO₃ et montrent que les propriétés oxydantes des nitrates fondus peuvent se justifier même en l'absence du cation nitronium. L'étude voltammétrique effectuée a permis d'étudier le comportement électrochimique de l'ion oxyde dans ce milieu. L'oxydation anodique de cette espèce semble conduire directement à l'ion superoxyde, sans passer par l'espèce peroxyde. Cela est vraisemblablement dû à des raisons cinétiques. L'oxydation de l'ion superoxyde produit de l'oxygène. Cette réaction est réversible, ce qui confirme indirectement les mesures potentiométriques effectuées par *Zambonin* (24. 25) et ses conclusions sur le mécanisme de l'électrode à oxygène dans les nitrates alcalins fondus. La réduction de l'ion superoxyde conduit à l'ion peroxyde, réaction qui a lieu à une tension légèrement plus anodique que la réduction de l'ion nitrate.

2.4.- Comportement électrochimique du chrome VI en solution dans (Na-K)NO₃.

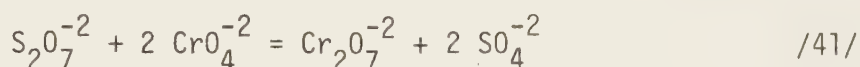
2.4.1.- Introduction.

Parmi les nombreux travaux s'intéressant aux propriétés oxydo-réductrices et acide-base des nitrates alcalins fondus, un certain

nombre a été consacré au comportement chimique des ions CrO_4^{-2} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ dans ces milieux. *Brough et coll.* (52) ont montré, par des analyses spectroscopiques et thermogravimétriques, que dans l'eutectique binaire $(\text{K-Li})\text{NO}_3$ l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ est transformé en CrO_4^{-2} à partir de 350 à 400°C selon la réaction acide-base :



Ces auteurs ont en outre constaté que l'addition de pyrosulfate de potassium dans une solution chromate de potassium conduit à la formation de bichromate selon la réaction acide-base :



Plusieurs travaux (53 - 56) ont été consacrés à des dosages potentiométriques de l'anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ en milieu nitrates fondus et ont mis en évidence le caractère acide (affinité relative vis-à-vis de l'ion O^{-2}) de cet ion.

Nous avons étudié le comportement électrochimique du chrome VI dissous sous forme de chromate et de bichromate dans l'eutectique binaire $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ à 250°C. Nous commencerons par l'étude du mécanisme de la dimérisation de l'ion chromate puis nous étudierons le comportement cathodique de l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ en solution dans $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ à 250°C.

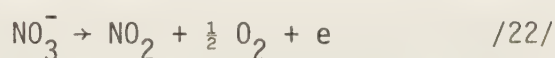
2.4.2.- Mode opératoire.

Toutes les expériences ont été conduites dans l'eutectique $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ à 250°C. Les solutions de chromate de sodium (Merck extra pur 99,5%) et de bichromate de potassium (Siegfried 99%) étaient préparées par addition de ces sels dans l'eutectique fondu préalablement déshydraté par barbotage d'azote. Les solutions ainsi obtenues sont homogénéisées (par barbotage d'azote) pendant 5 heures au minimum avant le début des expériences. La

cellule utilisée pour les essais voltammétriques est identique à celle qui a été employée pour étudier le comportement électrochimique de l'eutectique binaire (voir fig. 1, p. 13). Lors des essais d'électrolyse à potentiel contrôlé la disposition des électrodes était toutefois sensiblement différente. Comme le montre la figure 11, la cellule est séparée en deux compartiments au moyen d'un tube en verre muni d'un verre fritté de porosité 3 à son extrémité inférieure. L'électrode de travail (plaque de platine $S = 2 \text{ cm}^2$) est placée dans ce tube.

2.4.3.- Etude de la réaction de dimérisation de l'ion chromate.

La figure 12 représente un voltammogramme obtenu par un balayage triangulaire anodique-cathodique entre -100 mV et +1300 mV vs Ag/Ag^+ , dans $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ contenant 1% de Na_2CrO_4 . Le pic G, situé à +930 mV, précède le mur anodique du solvant F qui correspond à l'oxydation de l'ion nitrate selon la réaction :



L'ion chromate en solution participe à la réaction électrochimique associée au pic G puisque ce dernier n'apparaît pas en l'absence de cette espèce.

Electrolyses à potentiel contrôlée.

Afin de déterminer la nature de cette réaction, nous avons effectué des électrolyses à potentiel contrôlé à +700 mV vs Ag/Ag^+ en utilisant le montage schématisé par la figure 11. Globalement, on observe, au cours de l'électrolyse, un dégagement gazeux à la surface de l'électrode de travail et un changement de coloration du bain dans le compartiment anodique qui passe de jaune à orange. L'analyse par spectrométrie de masse des produits gazeux formés au cours de la réaction a révélé la

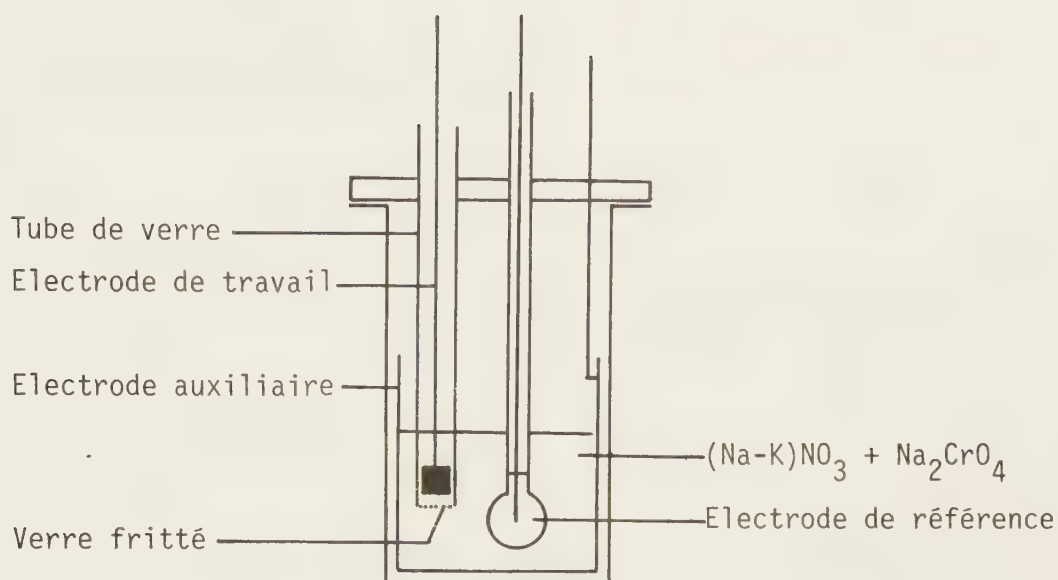


Fig. 11. Disposition des électrodes lors des électrolyses à potentiel contrôlé.

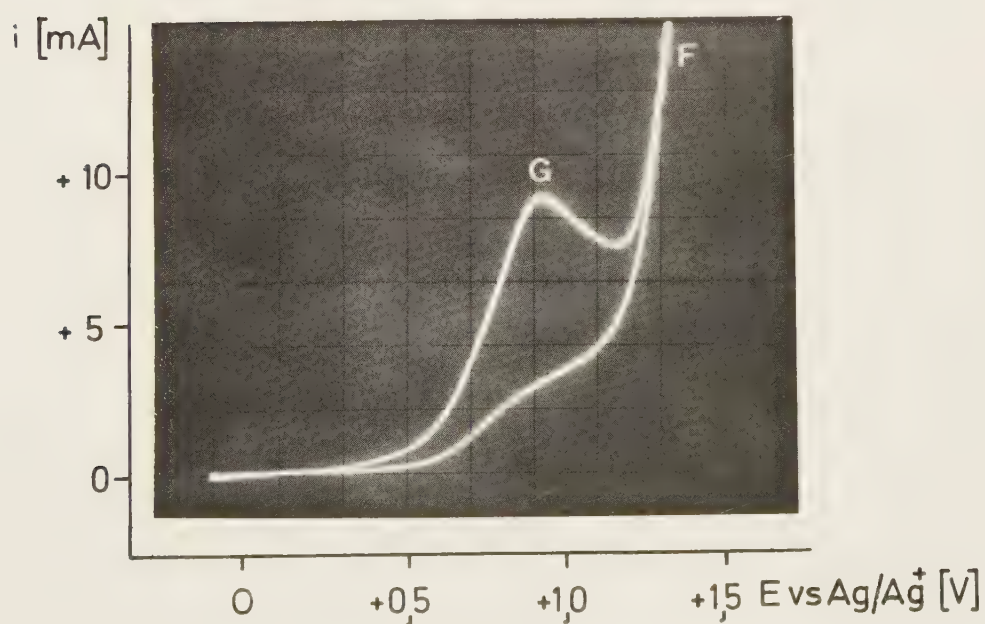
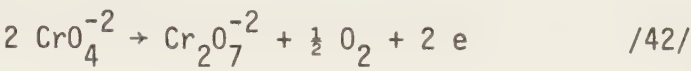


Fig. 12. Comportement anodique d'une solution de Na_2CrO_4 1% p/p dans $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ à 250°C , $S = 500 \text{ mV/sec}$.

présence d'oxygène et l'absence d'oxydes d'azote ; ce qui indique que l'anion NO_3^- n'est pas impliqué dans la réaction G. On peut donc formuler cette dernière comme suit :



La formation de l'ion bichromate explique le changement de coloration observé dans le compartiment anodique.

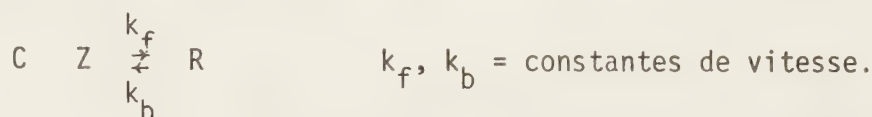
Etude chronopotentiométrique.

Une série de chronopotentiogrammes ont été enregistrés à diverses densités de courant dans une solution à 1% p/p de Na_2CrO_4 . Le tableau 5 montre que le produit $i_o \tau^{\frac{1}{2}}$ est relativement constant (compte tenu de la précision des mesures) dans le domaine de densité de courant utilisé :

i_o (mA/cm ²)	τ (sec.10 ⁻²)	$i_o \tau^{\frac{1}{2}}$
180	1,46	21,7
160	1,87	21,9
140	2,69	22,9
120	3,50	22,4
100	4,02	20,0
80	6,23	20,0
60	13,53	22,1
40	32,94	22,9

Tableau 5

L'absence de variation caractéristique de $i_0 \tau^{\frac{1}{2}}$ en fonction de la densité de courant ne permet pas de caractériser *a priori* le schéma réactionnel envisagé. Il peut s'agir en effet d'un transfert de charge réversible ou irréversible simple ou d'un schéma réactionnel CE (C = réaction chimique ; E = réaction électrochimique) du type :



pour autant que la constante d'équilibre $K = k_f/k_b$ ou que la constante de vitesse k_f soit très grande /39/.

On peut également être en présence d'un schéma EC (réaction électrochimique suivie d'une réaction chimique réversible ou irréversible) sauf dans le cas où il y a régénération catalytique de la substance électrochimiquement active. Dans ce dernier, cas on observerait en effet une variation importante de $i_0 \tau^{\frac{1}{2}}$ en fonction de i_0 (39).

Pour une réaction électrochimique irréversible la variation de la tension de l'électrode indicatrice en fonction du temps t de $t = 0$ à $t = \tau$ est donnée (57) par la relation :

$$E = E^0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln (\tau^{\frac{1}{2}} - t^{\frac{1}{2}}) + B \quad /43/$$

E = tension de l'électrode indicatrice au temps t (V).

E^0 = potentiel normal de la substance électroactive (V).

R = cte des gaz parfaits (J/ $^{\circ}$ K.mole).

T = température absolue ($^{\circ}$ K).

α = coefficient de transfert.

n = nb d'électrons échangés.

F = cte de Faraday (Cb).

τ = temps de transition (sec).

t = temps (sec).

B = cte pour un transfert de charge donné.

Cette relation montre que la tension d'électrode E varie linéairement avec $\log (\tau^{\frac{1}{2}} - t^{\frac{1}{2}})$ et que la pente de la droite obtenue est égale $2,3 \frac{RT}{\alpha n F}$ soit $\frac{0,103}{\alpha n}$ (V) à 250°C .

Les valeurs de E pour différentes valeurs de t ont été mesurées sur la base de trois chronopotentiogrammes ($i_o = 40, 80$ et 100 mA/cm^2) et la figure 13 montre que la variation de E en fonction de $\log (\tau^{\frac{1}{2}} - t^{\frac{1}{2}})$ est bien linéaire.

Le produit αn (α = coefficient de transfert, n = nombre d'électrons échangés par équivalent de réactif au cours de la réaction électrochimique) a été calculé à partir de la pente des droites obtenues :

$i_o \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	$\alpha \cdot n$
40	0,45
80	0,45
100	0,45

En admettant une valeur de α proche de 0,5 le nombre d'électrons échangés par équivalent de réactifs au cours de la réaction d'oxydation serait égal à l'unité ; ce qui confirmerait la stoechiométrie de la réaction /42/.

Etude voltammétrique.

La réaction /42/ a été étudiée voltammétriquement à partir de solution 0,25, 0,5, 0,75 et 1% p/p de Na_2CrO_4 en utilisant une gamme de vitesse de balayage comprise entre 50 et 5000 mV/sec. La figure 14 représente la variation de E^G et $E_{\frac{1}{2}}^G$ en fonction de la vitesse de balayage dans le cas d'une solution contenant 0,5% p/p de Na_2CrO_4 . Le déplacement dans le sens anodique de E^G et $E_{\frac{1}{2}}^G$ avec l'augmentation de la

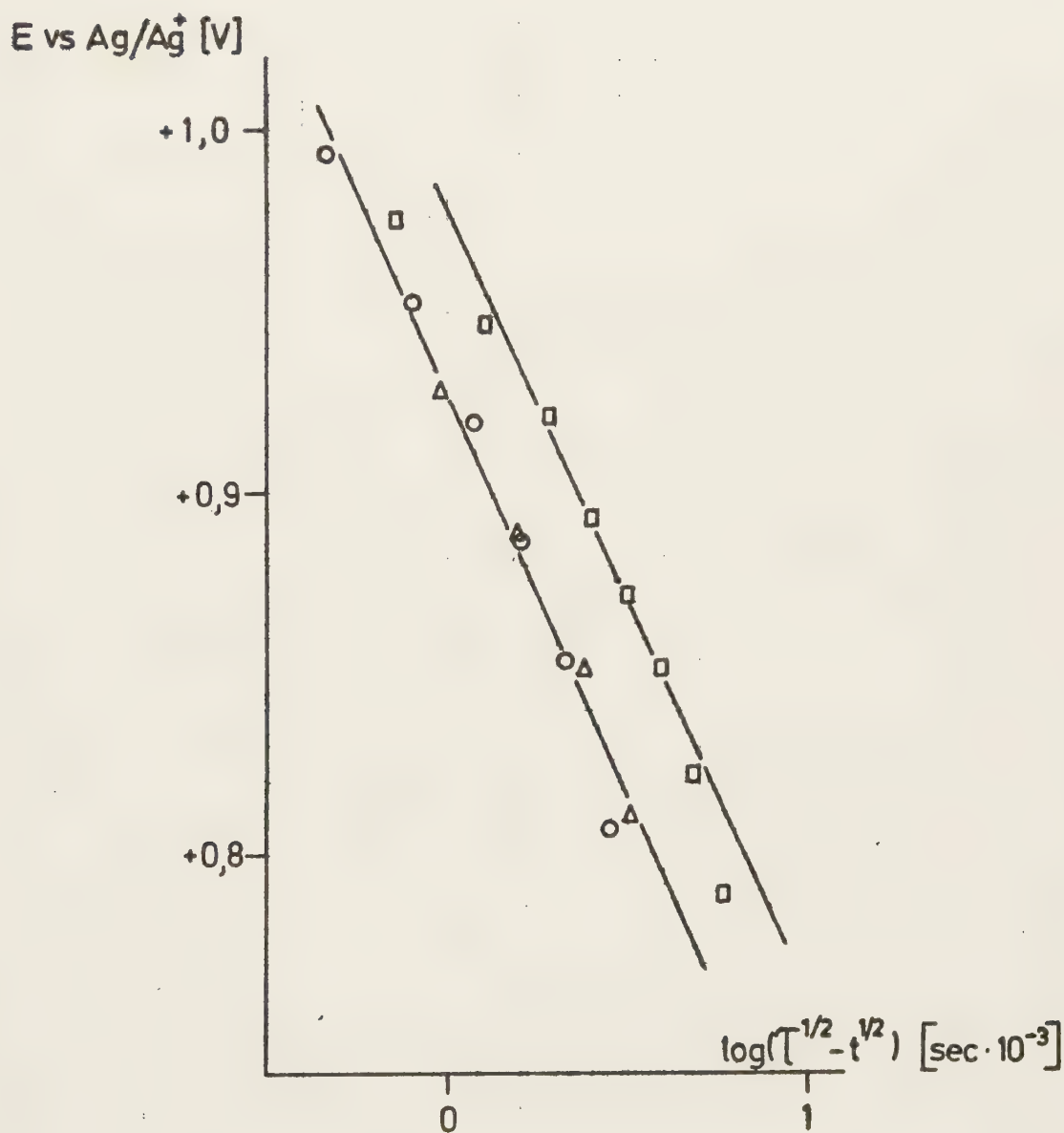


Fig. 13. Variation de la tension d'électrode E en fonction de $\log(\tau^{1/2} - t^{1/2})$ à trois densités de courant : $\square-\square-$ $i_0 = 40$, $\triangle-\triangle-$ $i_0 = 80$, $\circ-\circ-$ $i_0 = 100 \text{ mA/cm}^2$.

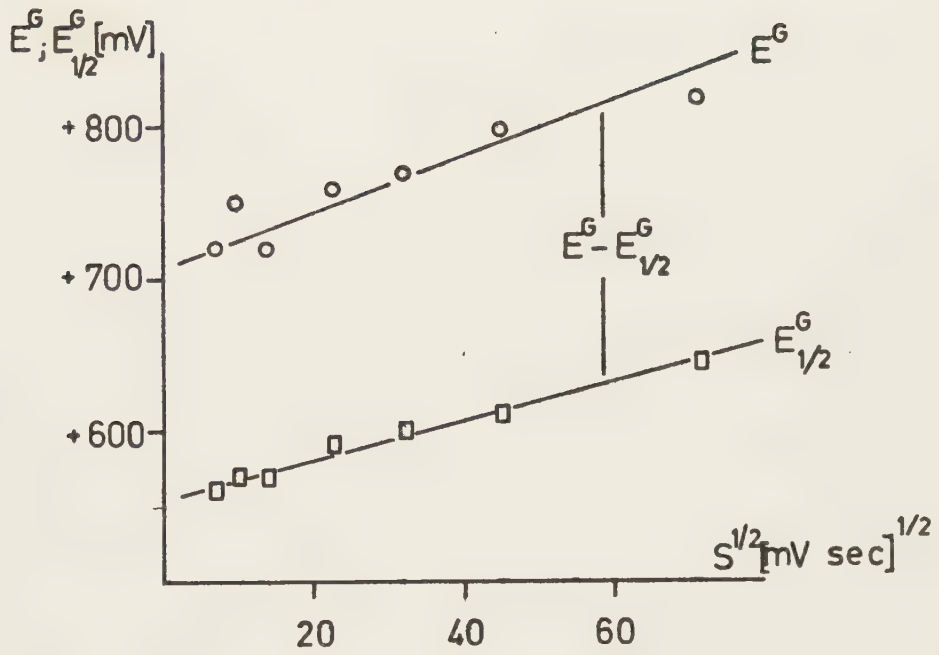
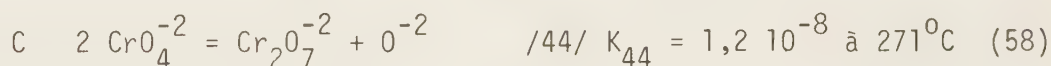


Fig. 14. Variation de E^G et de $E_{1/2}^G$ en fonction de la vitesse de balayage.

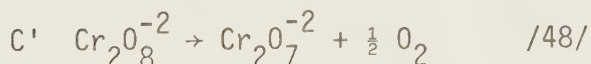
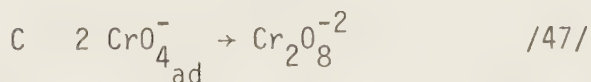
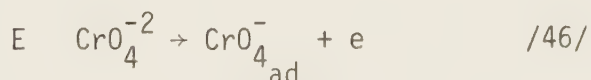
vitesse de balayage montre que la réaction est irréversible. l'écart moyen entre E^G et $E_{\frac{1}{2}}^G$ est égal à 175 mV, valeur qui permet de calculer le produit $\alpha.n$ (α = coefficient de transfert, n = nombre d'électron échangé par équivalent de réactif au cours de la réaction électrochimique) d'après la relation suivante (voir 2.2.2.-) :

$$E^G - E_{\frac{1}{2}}^G = \frac{1,857 RT}{\alpha n F} = \frac{0,084}{\alpha n} \quad (V) \text{ à } 250^\circ C \quad /20/$$

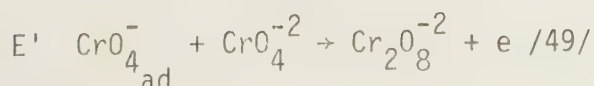
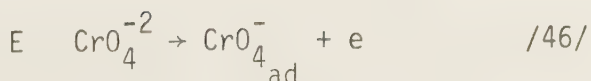
Le calcul montre que $\alpha n = 0,48$, valeur qui est en bon accord avec les résultats chronopotentiométriques obtenus précédemment. La figure 15 représente la variation du quotient $i_0^G/S^{\frac{1}{2}}$ en fonction de la vitesse de balayage, variation qui, rappelons-le, permet de caractériser des schémas réactionnels du type EC, ECE, dans lesquels E symbolise une réaction électrochimique et C une réaction chimique. La variation observée dans notre cas, qui est particulièrement importante pour les résultats obtenus dans les solutions les plus concentrées, montre qu'une réaction chimique est couplée à la réaction électrochimique. On ne peut toutefois pas trancher *a priori* entre un schéma réactionnel CE du type :



ou des schémas réactionnels du type ECC' :



ou EE'C' :



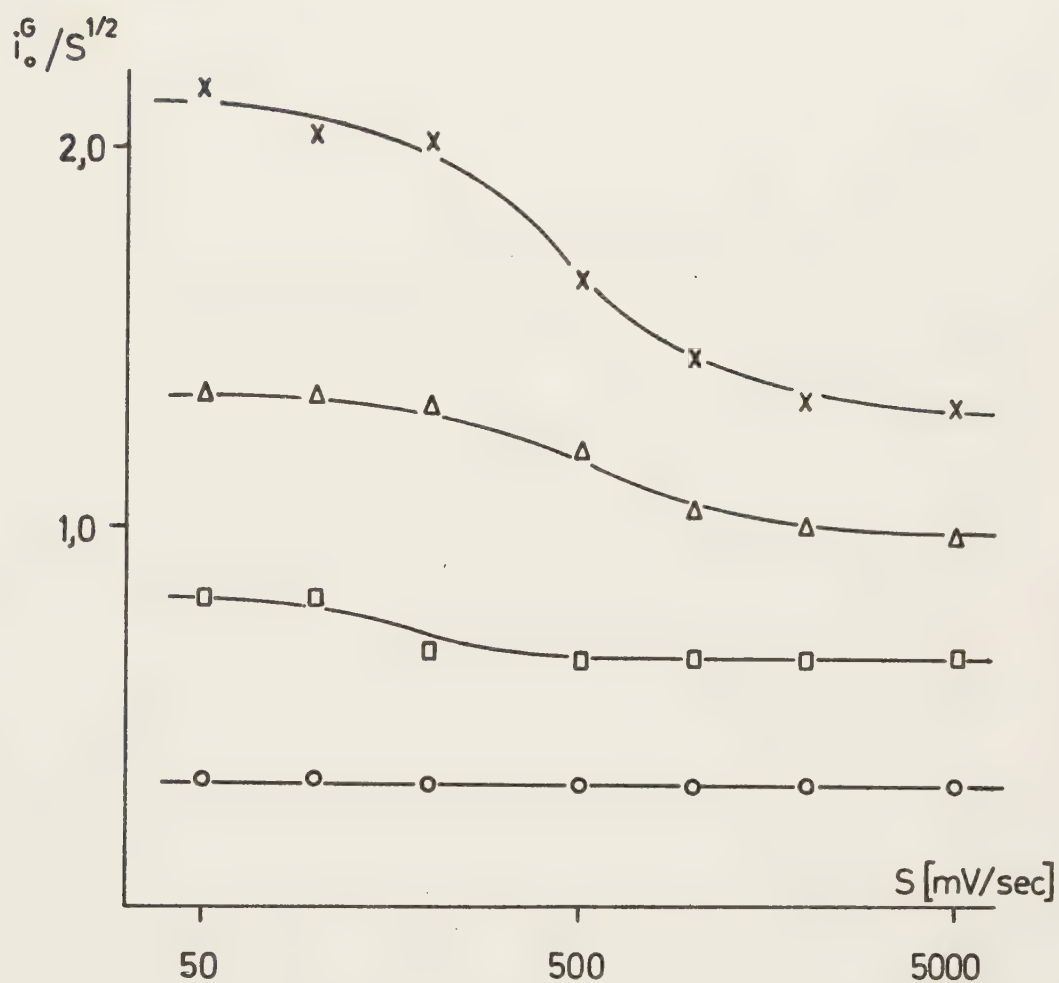
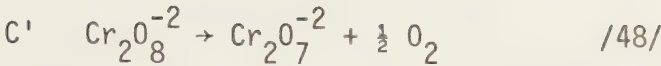
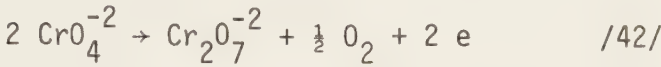


Fig. 15. Variation du rapport $i_0^G / S^{1/2}$ en fonction de la vitesse de balayage S pour des solutions 0,25 -○-○-, 0,5 -□-□-, 0,75 -Δ-Δ- et 1,0 -x-x- p/p de Na_2CrO_4 dans $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ à 250°C .



Ajoutons que chacun de ces mécanismes est en accord avec la réaction globale :



Le mécanisme CE (réaction /44/ et /45/) est cependant à exclure au profit des mécanismes ECC' et EE'C'. En effet, le calcul de la densité de courant théorique du pic G peut être fait à l'aide de la relation /18/ (voir p. 16) qui prend la forme suivante à 250°C.

$$i^G = 2,25 \cdot 10^5 (\alpha n_a)^{\frac{1}{2}} n A D_x^{\frac{1}{2}} C_x S^{\frac{1}{2}}$$

Dans l'hypothèse où l'ion chromate est l'espèce électroactive, on obtient pour :

$$\begin{aligned} n &= n_a = 1 \\ C &= 1\% \text{ p/p} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ (mole/ml)} \\ \alpha &= 0,48 \\ S &= 1 \text{ (V/sec)} \end{aligned}$$

les résultats suivants :

D (cm ² /sec)	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶
i ^G /A (mA/cm ²)	59,1	18,7

Si par contre l'ion oxyde était l'espèce électroactive sa concentration en solution serait égale d'après l'équation /44/ à :

$$\frac{|Cr_2O_7^{-2}| |O^{-2}|}{|CrO_4^{-2}|^2} \approx 10^{-8}$$

et comme $|\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}| = |0^{-2}|$

On a finalement : $|0^{-2}| \approx |10^{-4}| |\text{CrO}_4^{-2}|$

Donc, dans une solution $1,2 \cdot 10^{-4}$ iong/ml de CrO_4^{-2} la concentration en 0^{-2} serait égale à :

$$|0^{-2}| \approx 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ (iong/ml)}$$

Le calcul de la densité de courant théorique du pic G pour $n = n_a = 2$, $\alpha = 0,48$ et $S = 1$ (V/sec) donne les résultats suivants :

D (cm ² /sec)	10^{-5}	10^{-6}
i^G/A (mA/cm ²)	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$

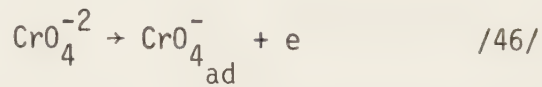
La valeur expérimentale de i^G/A pour $S = 1$ (V/sec) est égale à 46 (mA/cm²) et est proche des valeurs calculées à partir de la concentration de l'ion chromate. Elle est par contre 10^3 à 10^4 fois supérieure aux valeurs de i^G/A calculées à partir de la concentration de l'ion oxyde en solution.

Une analyse similaire effectuée sur les résultats chronopotentiométriques conduit qualitativement aux mêmes observations.

Le pic G peut donc être attribué à la réaction de dimérisation de l'ion chromate selon le schéma ECC' ou EE'C'. La réaction de désorption chimique /47/ serait favorisée par un degré de recouvrement important de l'électrode par les radicaux adsorbés $\text{CrO}_{4\text{ad}}^{-}$ alors qu'un degré de recouvrement peu important favoriserait la réaction de désorption électrochimique /49/, et l'étape déterminante de vitesse, dans ce cas, serait la réaction /46/.

Pour tenter d'étudier le mécanisme réel de la réaction, nous avons effectué des mesures de capacité par la méthode intensiostatique transitoire (capacité initiale de l'électrode) et par la méthode de l'interrupteur à la coupure de courant imposé (capacité de l'électrode après oxydation de l'ion CrO_4^{-2}). Les valeurs obtenues sont de l'ordre de 25

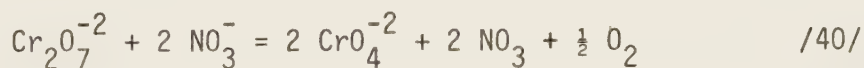
($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) pour la capacité initiale et de l'ordre de 50 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) à la coupure du courant. Cette dernière valeur indique que le degré de recouvrement de l'électrode par le radical CrO_4^- est peu important, ce qui implique que l'étape déterminante de vitesse du processus est la réaction :



D'autre part, selon cette hypothèse, la désorption électrochimique (réaction /49/) serait également favorisée au détriment de la désorption chimique (réaction /47/). Le mécanisme EE'C' devrait donc être prépondérant.

2.4.4.- Comportement cathodique de l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ en solution dans $(\text{Na-K})\text{NO}_3$.

Brough et coll. (52) ont montré par analyse thermogravimétrique que les solutions de bichromate de potassium dans $(\text{Li-K})\text{NO}_3$ se décomposent avec perte de dioxyde d'azote et d'oxygène à partir de 350 à 400°C selon la réaction :

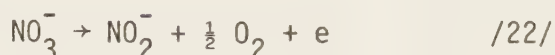


Kust (58) n'a décelé aucune réaction de ce type dans $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ à 250°C ce qui indique que dans ces conditions l'ion bichromate ne réagit pas avec le milieu.

A la suite de l'étude de comportement anodique de chrome VI dans l'eutectique $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ à 250°C (voir 2.4.3.-), nous avons entrepris une étude de la réduction cathodique des ions CrO_4^{-2} dans le même milieu. Les essais préliminaires ont permis de constater que l'ion CrO_4^{-2} n'était pas réductible dans le domaine de tension compris entre +1200 mV (tension à laquelle l'ion NO_3^- est oxydé) et -1600 mV (tension à laquelle l'ion nitrate est réduit), et que, par contre, l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ en solution est réduit à -400 mV. La nature de cette réaction a

été étudiée par la voltammétrie triangulaire. La figure 16 représente un voltammogramme enregistré à 200 mV/sec dans une solution contenant 0,5% p/p de $K_2Cr_2O_7$.

Le balayage anodique initial ① (0 à +1000 mV) ne révèle aucune réaction d'oxydation avant la décomposition anodique F du solvant qui correspond (voir 2.3.1.-) à l'oxydation de l'ion nitrate selon la réaction :



Le balayage cathodique ② de +1000 à -800 mV met en revanche en évidence ce pic H, à -400 mV, dont l'intensité est proportionnelle à la concentration de l'ion $Cr_2O_7^{-2}$. Un pic identique est observable dans les solutions de CrO_4^{-2} si l'on effectue un balayage cathodique successif à la réaction de dimérisation de l'ion chromate (réaction /42/).

Le pic de réduction enregistré à -400 mV constitue une preuve indirecte de la formation d'ions $Cr_2O_7^{-2}$ au cours de cette réaction.

Etude de la réaction de réduction de l'ion $Cr_2O_7^{-2}$.

Afin de déterminer la nature des produits formés au cours de la réaction relative au pic H nous avons procédé à des électrolyses à potentiel contrôlé, effectuées à -400 mV vs Ag/Ag⁺ dans des solutions 0,5% p/p de $K_2Cr_2O_7$ suivies d'analyses chimiques et physicochimiques.

Lors de ces essais il se forme à la surface de l'électrode de platine utilisée (voir 2.4.2.- en ce qui concerne la disposition des électrodes) un dépôt solide noirâtre. Aucun dégagement gazeux n'est observable. Ce solide se détache très facilement lorsque l'électrode est extraite de la cellule et plongée dans de l'eau distillée. Il est insoluble dans ce milieu dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide nitrique concentrés. Une analyse par diffraction aux rayons X n'a pas mis en évidence des raies

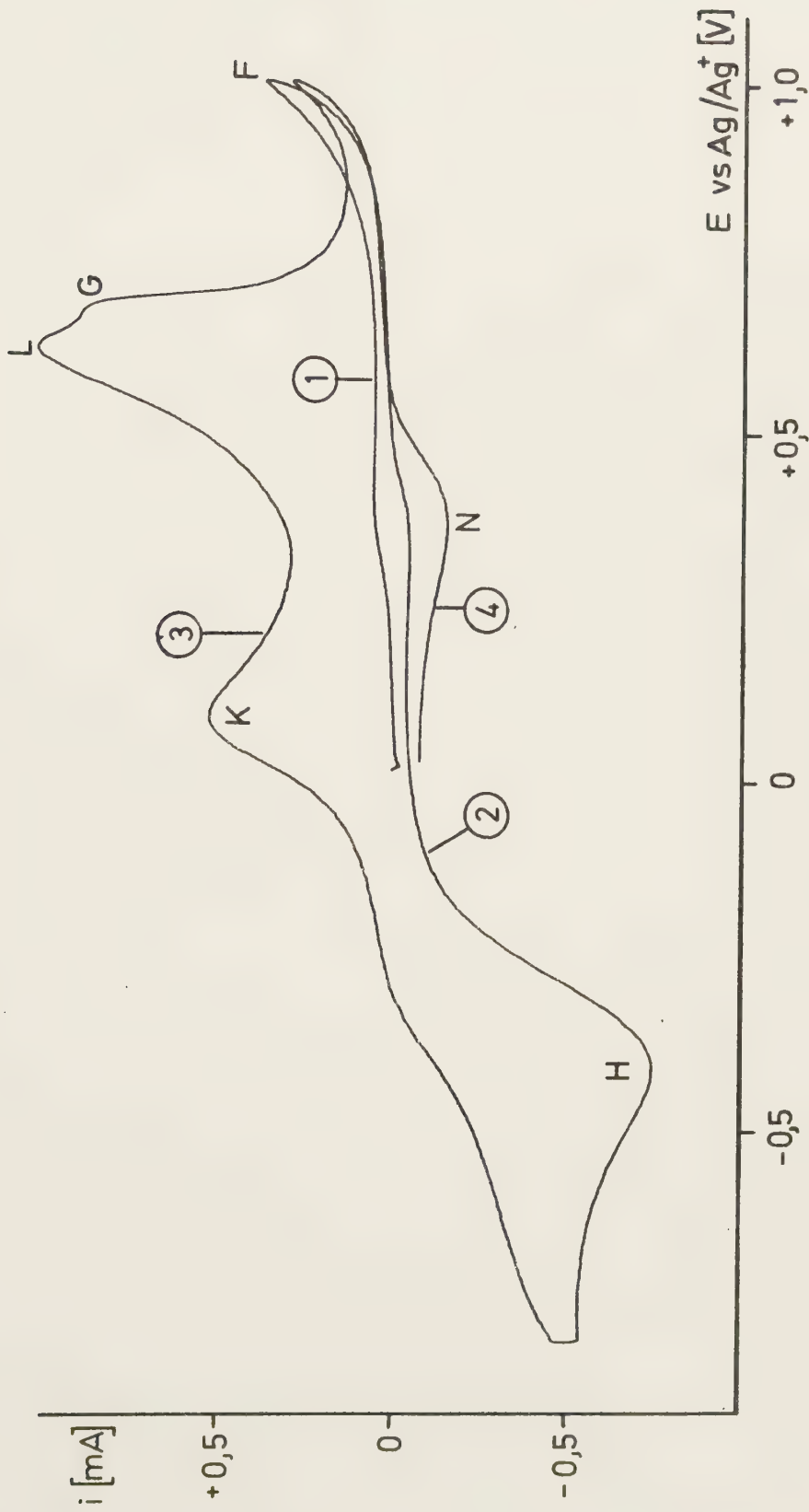


Fig. 16. Comportement voltamétrique d'une solution 0,5% p/p de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dans $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ à 250°C
 $S = 200 \text{ mV/sec.}$

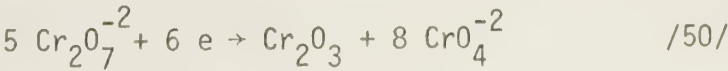
caractéristiques. Un examen microscopique à la platine chauffante entre 20 et 400°C ne permet d'observer ni fusion, ni décomposition de l'échantillon. Le tableau 6 résume quelques propriétés des oxydes de chrome (59) qui pourraient être formés au cours de la réaction de réduction de l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$:

Oxyde	Couleur	Solubilité*		Point de fusion
		H ₂ O	HNO ₃	
Cr ₂ O ₃	Vert foncé	i	p.s	1900
CrO ₂	brun foncé ou noir	i	s	se décompose à 300°C
CrO ₃	rouge	s	-	se décompose à 194°C
CrO	noir	i	i	---

*
i = insoluble
s = soluble
p.s = peu soluble

Tableau 6

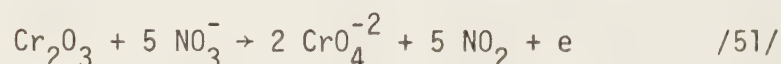
Parmi les composés mentionnés ci-dessus, seul le sesquioxyde Cr₂O₃ ou le monoxyde CrO pourrait être formé au cours de la réaction envisagée, le dioxyde et le trioxyde ne répondant pas aux critères de solubilité et de stabilité thermique correspondant à ceux de la substance étudiée. Le monoxyde est fortement réducteur (il réduit l'eau et réagit avec l'oxygène de l'air (60)) et n'existe vraisemblablement pas dans les nitrates fondus qui ont des propriétés oxydantes assez marquées (voir 1.6.-). Ces différentes constatations indiquent que le produit solide formé à l'électrode par réduction cathodique de l'ion bichromate serait l'oxyde de chrome III Cr₂O₃ et la réaction globale peut être exprimée comme suit :



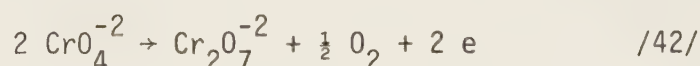
Le balayage anodique ③ effectué à la suite du balayage cathodique ② (voir fig. 16) met en évidence les pics K, L et G qui correspondent à l'oxydation des produits de la réaction /50/.

- Etude des pics L, G et N.

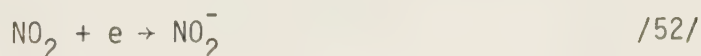
Si l'on examine l'électrode de travail pendant le balayage anodique ③ on remarque que le dépôt d'oxyde de chrome III disparaît à partir de +400 mV (pic L) et que la réaction d'oxydation est accompagnée d'un dégagement gazeux. Nous avons donc attribué le pic L à l'oxydation de l'oxyde de chrome III solide selon la réaction globale :



Le pic G, dont la tension correspond à la réaction de dimérisation décrite précédemment (voir 2.4.3.-), doit être associé à l'oxydation de l'ion chromate formé au cours de la réaction /51/ selon :



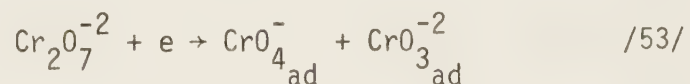
La nature de la réaction /51/ est confirmée par le fait qu'une partie du dioxyde d'azote formé dans la région du pic L peut être réduite cathodiquement à -300 mV vs Ag/Ag⁺. Un pic N apparaît en effet à cette tension si l'on effectue le balayage cathodique ④ (voir fig. 16) à la suite des réactions L et G. On sait, par ailleurs (61, 62), que le dioxyde d'azote se réduit réversiblement à cette tension selon la réaction :



- Etude du pic K.

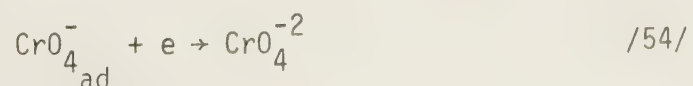
Le pic K, situé à +100 mV vs Ag/Ag⁺, est mis en évidence par le balayage anodique ③ (voir fig. 16) qui succède à la réaction de l'ion bichromate /50/ (pic H). Lors d'une étude plus détaillée nous avons constaté que l'interruption du balayage anodique ③ à -100 mV vs Ag/Ag⁺, pendant 30 secondes, entraîne la disparition du pic K mais n'influence pratiquement pas l'amplitude des pics L et G (même si le temps d'arrêt à -100 mV est prolongé jusqu'à cinq minutes). On doit donc considérer que le pic K est lié à l'oxydation d'une substance soluble ou instable dans le milieu étudié. La persistance des pics L et G confirme d'autre part l'oxydation en L d'un produit insoluble tel Cr₂O₃ et l'oxydation en G de l'ion chromate formé au cours de cette réaction. Les constatations mentionnées ci-dessus permettent d'attribuer le pic K à l'oxydation d'un composé du chrome III, soluble ou peu stable dans le milieu étudié, qui serait formé au cours de la réaction de réduction de l'ion bichromate (pic H). Afin de déterminer quelle pourrait être la nature de ce composé nous allons revenir aux mécanismes probables de la réduction de l'ion bichromate /50/.

Si nous envisageons les stades monoélectroniques de cette réaction, la première étape devrait conduire à la formation du radical CrO₄⁻_{ad} :



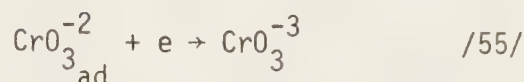
Il faut ajouter qu'un mécanisme analogue a été proposé par *Frumkin* (63-66) dans le cas de la réduction cathodique de l'ion S₂O₈⁻² en SO₄⁻² avec formation de SO₄⁻_{ad} comme intermédiaire.

Dans le stade suivant, le radical CrO₄⁻_{ad} réagirait avec l'échange d'un électron pour donner l'ion chromate selon :



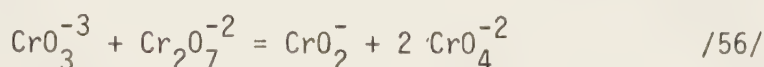
Il s'agit ici d'une réaction inverse à la réaction de dimérisation.

Parallèlement le chrome IV (CrO_3^-) serait réduit en chromite CrO_3^- selon :

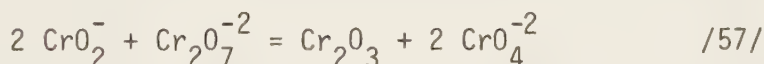


Ainsi l'ion chromite CrO_3^- constituerait le produit intermédiaire de la réduction cathodique de l'ion bichromate.

En présence d'ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dans la solution d'ion chromite CrO_3^- serait instable et réagirait selon deux échanges acide-base conduisant tout d'abord à la formation des chromites CrO_2^- (étape rapide) :

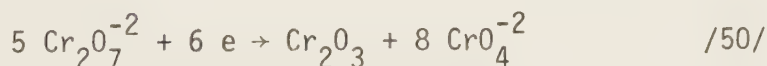


puis à la formation d'oxyde de chrome III :



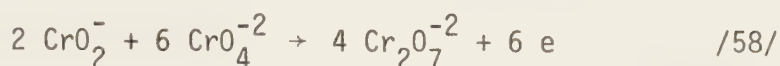
L'oxyde de chrome III mis en évidence au cours des électrolyses à potentiel contrôlé serait donc formé par précipitation à la surface de l'électrode à la suite de la réaction /57/.

La séquence des réactions de transfert de charge /53/, /54/ et /55/ et des réactions acide-base /56/ et /57/ correspond à la réaction globale :



On peut toutefois penser que la réaction /57/ conduisant à la formation de Cr_2O_3 n'est pas quantitative en raison d'un épuisement local d'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ au voisinage de l'électrode lorsque l'étape /53/ est fortement contrôlée par la diffusion. Dans ce cas, le produit final de la réaction de réduction relative au pic H serait constitué

par un mélange de l'oxyde Cr_2O_3 et des chromites CrO_2^- . Le pic K peut donc être attribué à la réaction :



Ces conclusions semblent être confirmées par les expériences réalisées dans une solution de chromate de sodium où, après un balayage dans le sens anodique (voir fig. 17 balayage ①) qui permet de former des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ selon la réaction de dimérisation de l'ion chromate /42/, et un balayage cathodique ② successif durant lequel on observe la réduction des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ formés précédemment, le balayage anodique ③ permet de constater que seul le pic K est présent alors que le pic L est absent. Cette expérience montre par conséquent qu'en présence d'une importante quantité d'ions CrO_4^{2-} en solution, la réduction de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (formé localement à la surface de l'électrode, pic G) produit essentiellement des chromites CrO_2^- réoxydables en K. L'absence du pic L indique en effet qu'il n'y a pas de précipitation de Cr_2O_3 sur l'électrode au cours de la réduction de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (pic H).

D'autre part, le voltammogramme cyclique (fig. 18) limité à la région des pics H et K montre que ces deux réactions forment un couple *quasi*-réversible ($E^K - E^H = 430 \text{ mV}$) ce qui confirme indirectement la formation de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ au cours de l'oxydation de CrO_2^- (réaction /58/ pic K).

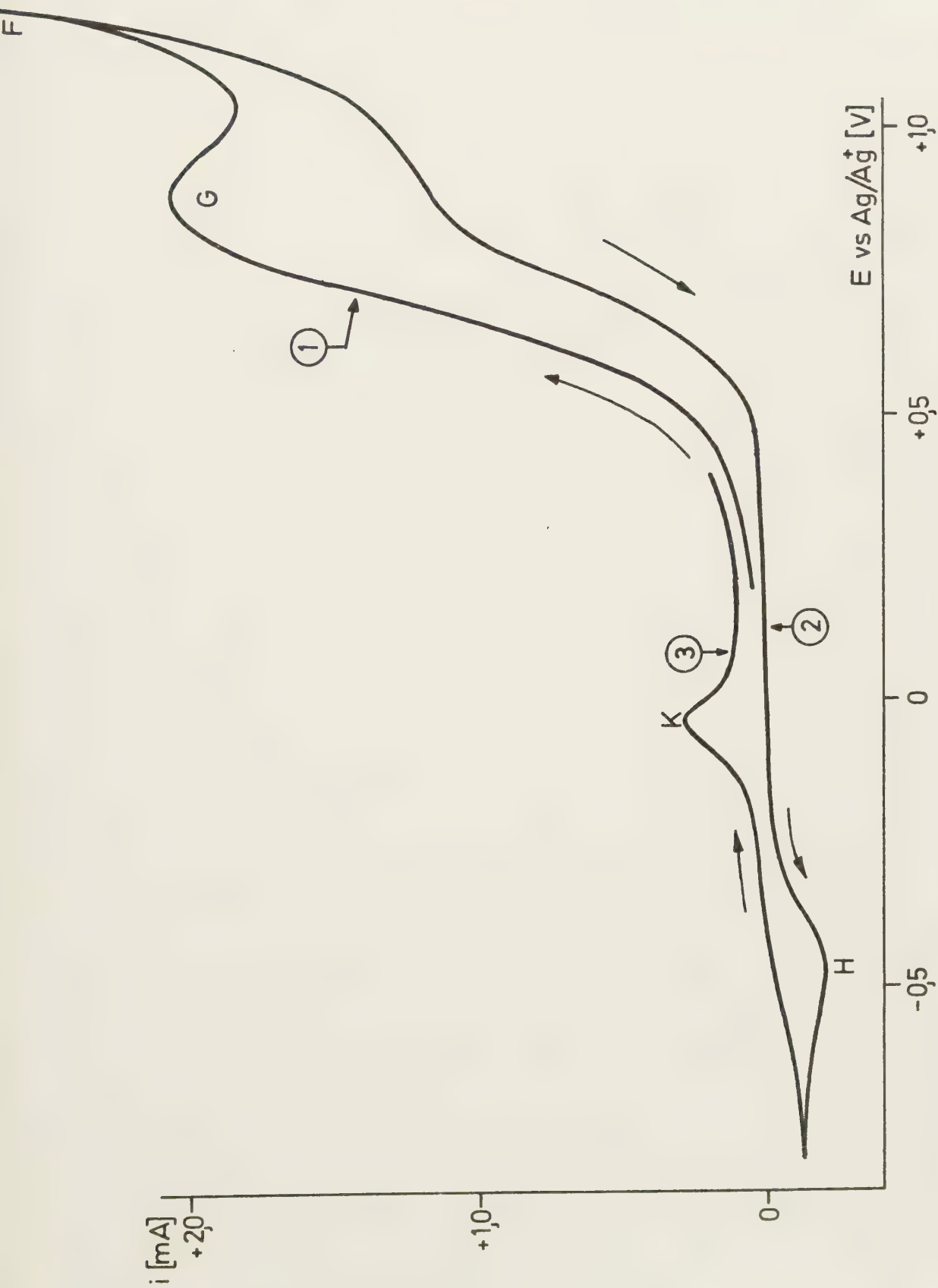


Fig. 17. Comportement voltamétrique d'une solution à 1% p/p de Na_2CrO_4 dans $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ à 250°C $S = 100 \text{ mV/sec}$.

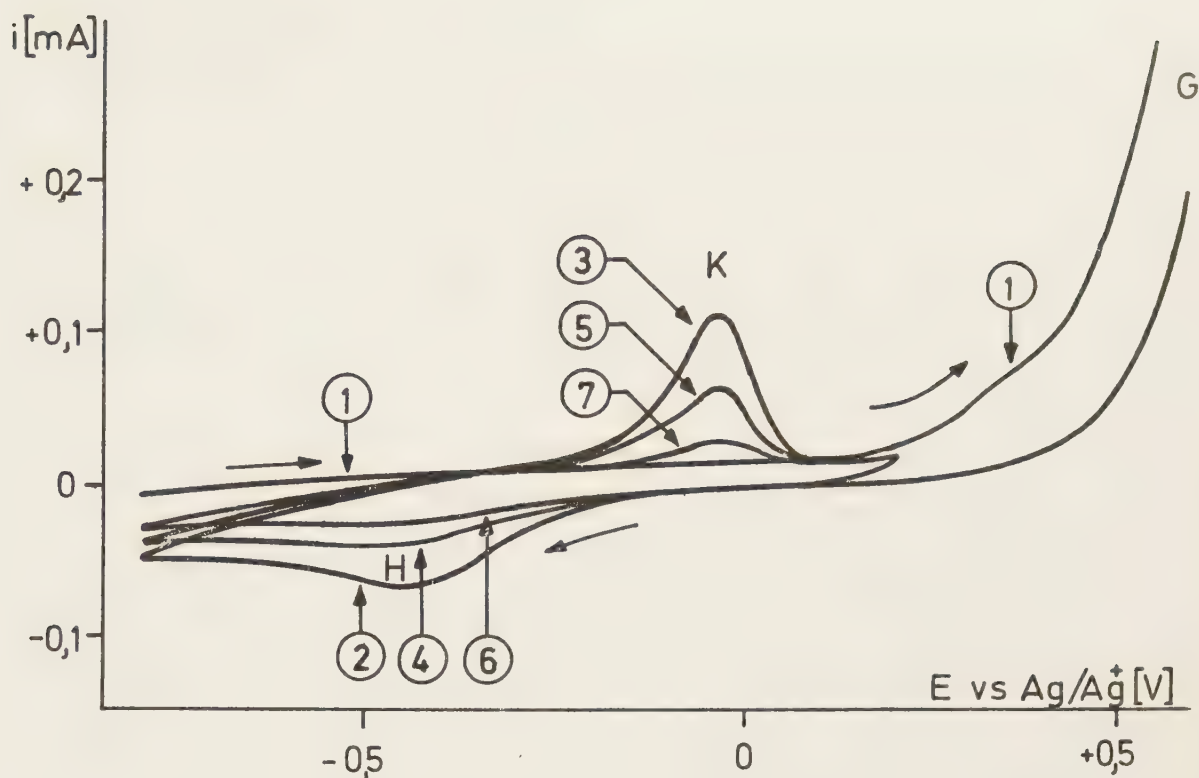
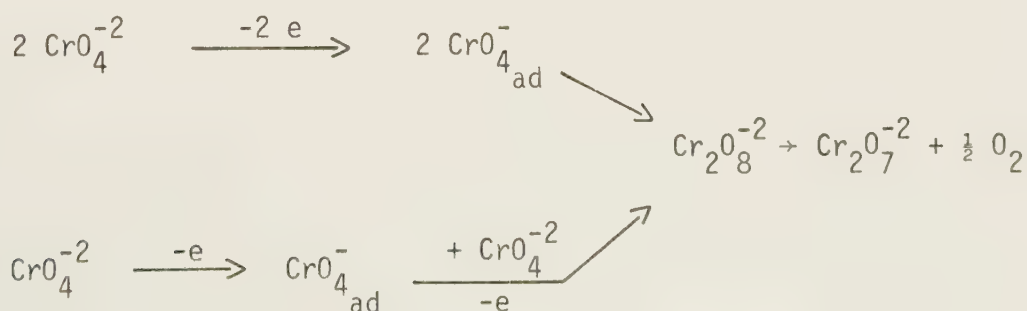


Fig. 18. Solution 0,5% p/p de Na_2CrO_4 dans $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ $T = 250^\circ\text{C}$,
 $S = 100 \text{ mV/sec}$.

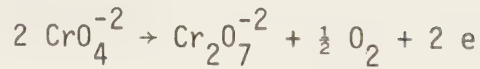
2.4.5.- Conclusions.

Nous avons pu confirmer que les ions CrO_4^{-2} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ sont chimiquement stables dans le mélange binaire $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ à 250°C .

L'ion chromate peut être oxydé anodiquement dans un domaine de tension proche de celui de la décomposition anodique du solvant. Le mécanisme probable de cette réaction est schématisé ci-dessous.

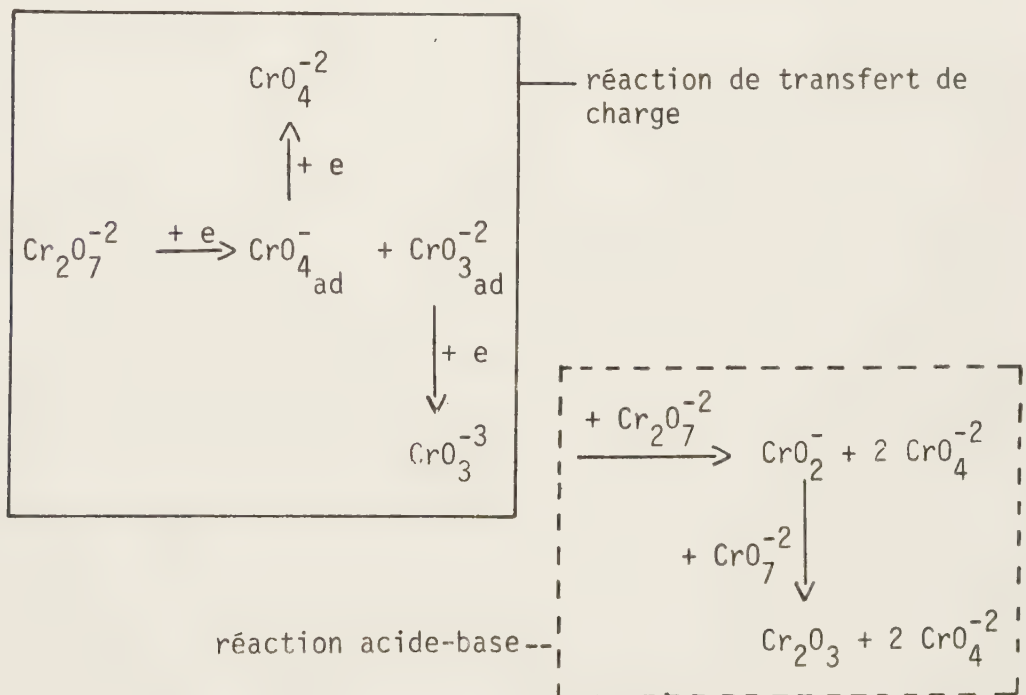


et la réaction globale peut s'écrire :



Les résultats chronopotentiométriques et voltammétriques obtenus sont en bon accord avec le mécanisme proposé ci-dessus, et la formation de bichromate et d'oxygène a été mise en évidence.

L'ion bichromate ne peut pas être oxydé électrochimiquement, dans $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ à 250°C , avant la décomposition anodique du solvant, par contre il peut être réduit à $-400 \text{ mV vs Ag/Ag}^+$. Le mécanisme probable de cette réduction est schématisé ci-dessous :



Le transfert de charge conduirait à la formation de CrO_4^{-2} et de la base forte CrO_3^{-3} qui tendrait à se stabiliser sous forme de Cr_2O_3 en cédant l'excès d'ion oxyde à la particule acide $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$. Les réactions acide-base envisagées seraient limitées par le transport de l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ par diffusion vers la surface de l'électrode. La lenteur relative de ce processus permettrait de mettre, voltammétriquement, en évidence l'ion chromite CrO_2^{-} (produit de la première réaction acide-base)

qui serait à l'origine de la réaction d'oxydation associée au pic K.

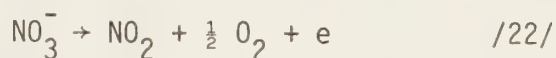
2.5.- Comportement électrochimique de l'eutectique ternaire



2.5.1.- Introduction.

Hills et Johnson (47) ont étudié voltammétriquement la réduction de NaNO₃, de KNO₃, de (Na-K)NO₃, de (K-Li)NO₃ et de (Na-K-Li)NO₃ en milieu fondu sur des cathodes de Pt, W, Au et Cu. Ils ont constaté que le comportement des mélanges eutectiques (K-Li)NO₃ et (Na-K-Li)NO₃ était sensiblement analogue à celui des nitrates purs et à celui de l'eutectique binaire (Na-K)NO₃, mais que la présence de l'ion Li⁺ déplaçait la réduction de l'ion nitrate vers des tensions moins négatives. Plusieurs auteurs (67-73) ont effectué des études polarographiques dans l'eutectique ternaire. *Steinberg et Nachtrieb* (67) ont obtenu des vagues de réduction reproductibles pour les ions Ni⁺², Pb⁺², Cd⁺² et Zn⁺² et ont calculé les coefficients de diffusion de ces espèces. *Francini et Martini* (68-70) ont étudié, à l'aide d'une électrode à goutte de mercure tombante (DME), le comportement polarographique des ions Tl⁺, Cd⁺², Pb⁺², Zn⁺², Ni⁺² (68) et Eu⁺³ (69) et ont publié un résumé des résultats ainsi obtenus dans les nitrates alcalins fondus (70). *Inman et coll.* (71-73) ont également effectué un certain nombre de mesures polarographiques dans des solutions de Pb⁺², Cd⁺², Ni⁺² et Co⁺² dans l'eutectique ternaire à 145°C. Les coefficients de diffusion de ces espèces ont été calculés (71) ainsi que les constantes de stabilité de certains complexes chlorés et bromés (72-73). Les coefficients de diffusion des ions NO₂⁻, I⁻, Tl⁺ dans le mélange (Na-K-Li)NO₃ ont été déterminés par chronopotentiométrie (75). *Liu et coll.* ont étudié, à l'aide de méthodes potentiométriques et spectrophotométriques, différents complexes susceptibles de se former entre les ions Ni⁺² et NO₃⁻ (74). *Randles et White* (76) ont effectué des mesures d'impédance en courant alternatif sur une électrode de mercure dans des solutions de Ni⁺² et Pb⁺². L'influence de certaines additions

(H₂O, HCl, KBr) a été examinée. Les droites de *Tafel* relatives à l'oxydation anodique de l'ion nitrate :



ont été déterminées par *Karpatscheff et Patzug* (77) dans différents mélanges de nitrates alcalins dont l'eutectique ternaire. Certains auteurs ont étudié également la corrosion et l'oxydation anodique de quelques métaux dans (Na-K-Li)NO₃ (78-81). Ainsi, *Nigam et coll.* (78) ont examiné différentes propriétés de films d'oxyde obtenus par anodisation de l'aluminium dans ce bain. Ils ont également étudié la cinétique de formation de films d'oxyde de tantale sur une anode de tantale (79). La corrosion de l'argent (80) et le comportement anodique du cobalt (81) ont également été examinés dans l'eutectique ternaire.

En résumé, excepté le travail de *Hills et Johnson* (47), qui ne fournit d'ailleurs que des informations très vagues sur les processus cathodiques ayant lieu dans (Na-K-Li)NO₃, et l'étude de *Karpatscheff et Patzug* (77) sur la réaction de décomposition anodique de ce bain, aucune autre étude n'a été effectuée sur le comportement électrochimique de l'eutectique ternaire (Na-K-Li)NO₃. Les autres auteurs mentionnés ci-dessus ont utilisé l'eutectique ternaire comme solvant, en raison de son point de fusion très bas (120°C) qui facilite l'application de méthodes d'investigation couramment utilisées en milieu aqueux. C'est dans le but de contribuer à une meilleure connaissance du comportement électrochimique de (Na-K-Li)NO₃ et de le comparer à celui de (Na-K)NO₃ que nous avons entrepris cette étude.

2.5.2.- Etude du comportement électrochimique (Na-K-Li)NO₃.

Lors d'une étude voltammétrique préliminaire de l'eutectique (Na-K-Li)NO₃ à 150°C sur une électrode de platine, nous avons observé, dans l'eutectique binaire (Na-K)NO₃, un pic de réduction (pic R, fig. 19), situé à environ -1300 mV vs Ag/Ag⁺. Le balayage en tension dans le

$T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $S = 100\text{ mV/sec}$



Fig. 19. Comportement voltamétrique de $(\text{Na-K-Li})\text{NO}_3$.

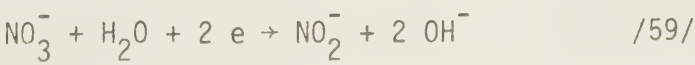
sens anodique, à la suite de cette réaction de réduction, a mis en évidence une série de pics d'oxydation T, U et V, assez mal définis, précèdent le mur anodique du solvant F qui commence vers +1400 mV vs Ag/Ag^+ . Les pics T, U et V sont nettement déplacés vers des potentiels plus positifs par rapport aux pics B et C (voir fig. 7, p. 29) observés dans l'eutectique binaire et qui ont été attribués à la formation respective d'ions superoxydes et de l'oxygène. Les conditions expérimentales, lors de l'étude de l'eutectique ternaire étaient analogues à celles dans l'eutectique binaire, excepté l'électrode de référence qui, en raison d'une solubilité inférieure de AgNO_3 dans $(\text{Na-K-Li})\text{NO}_3$, était préparée avec une concentration 0,01 m en AgNO_3 .

Bain	$(\text{Na-K})\text{NO}_3$	$(\text{Na-K-Li})\text{NO}_3$
électrode de référence	$\text{Ag}/\text{Ag}^+ \text{ 0,07 m } (\text{Na-K})\text{NO}_3$	$\text{Ag}/\text{Ag}^+ \text{ 0,01 m } (\text{Na-K-Li})\text{NO}_3$

2.5.2.1.- Etude de la "vague de l'eau" (pic P).

Comme le montre la figure 19, le balayage de tension dans le sens cathodique (balayage ②) fait apparaître une vague de réduction P qui précède immédiatement le pic R.

Nous avons constaté que l'intensité de cette vague dépend de la teneur en eau du bain fondu. En effet, l'apport d'une certaine quantité d'eau dans la cellule d'électrolyse, par barbotage d'azote saturé en vapeur d'eau, se traduit par une augmentation de l'intensité de P (voir fig. 20). Aucun dégagement gazeux n'a pu être observé à la surface de la cathode et on peut considérer, par analogie avec le phénomène semblable étudié dans l'eutectique binaire par *Jordan* (22), qu'il s'agit de la réaction suivante :



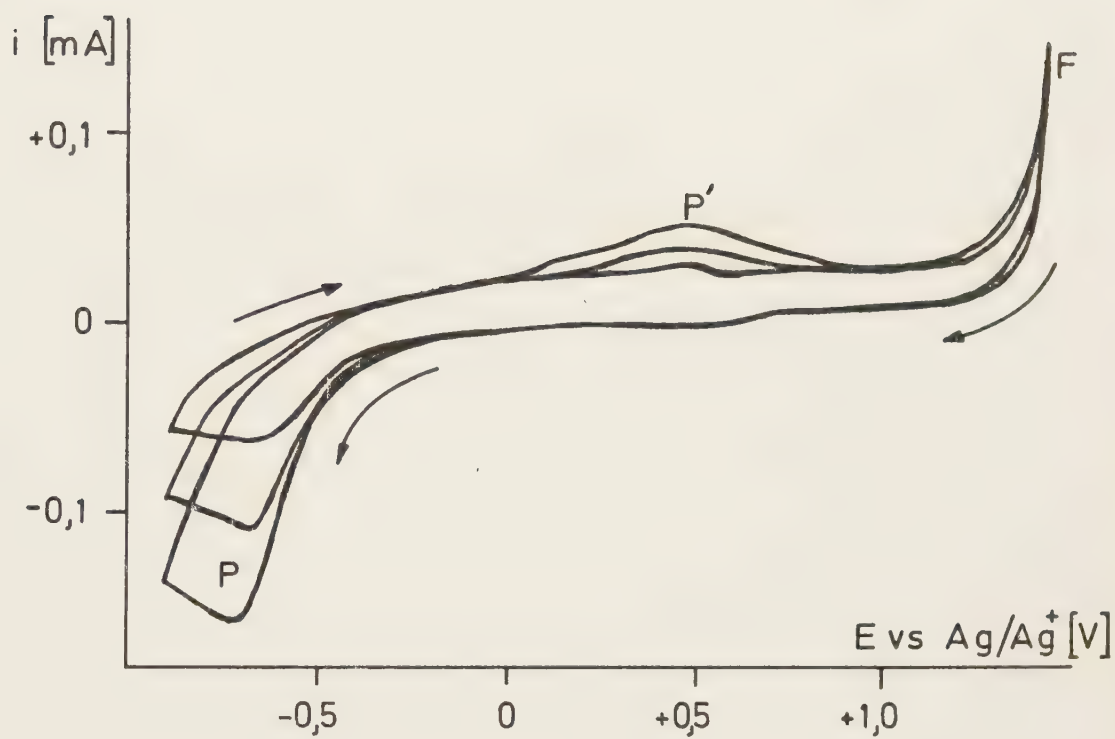
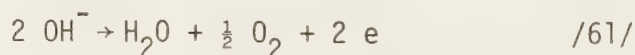
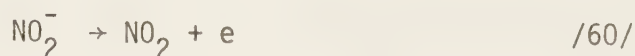


Fig. 20. Comportement voltammétrique de H_2O dans $(Na-K-Li)NO_3$,
 $T = 120^\circ C$, $S = 100 \text{ mV/sec}$.

Comme le montre également la figure 20, l'inversion du sens du balayage à -900 mV a permis de déterminer un courant d'oxydation (P') qui devrait correspondre à l'oxydation des ions nitrites et hydroxyles (formés au cours de la réaction /59/) selon les réactions :



La forme étalée du pic P' ne permet pas de dissocier les deux réactions. Une étude voltammétrique du comportement de l'ion NO_2^- en solution dans $(\text{Na-K-Li})\text{NO}_3$ a confirmé que cette espèce était oxydée à partir de +300 mV vs Ag/Ag^+ 0,01 m. La figure 21 montre que le pic correspondant à cette réaction est proportionnel à la concentration en NO_2^- et que la réaction est *quasi*-réversible car $E^Y - E^Z > 82 \text{ mV}$ (valeur théorique pour une réaction de transfert de charge réversible à 150°C (38). L'intensité du pic de réduction est probablement limitée par la solubilité du dioxyde d'azote dans la solution.

Malgré les précautions prises pour éviter la présence d'eau dans le bain (préparation des mélanges eutectiques à l'abri de l'humidité, déshydratation du bain fondu par barbotage d'azote sec $\text{H}_2\text{O} < 5 \text{ vpm}$), un courant de réduction a toujours été enregistré dans la région de la vague de l'eau. Une étude récente (82) a montré que la solubilité de l'eau est 3 à 4 fois plus importante dans LiNO_3 que dans NaNO_3 ou KNO_3 fondus. Cette constatation rejoint toutes les observations citées dans la littérature sur la difficulté de déshydratation des sels de lithium.

2.5.2.2.- Etude de la réduction de l'ion nitrate.

Electrolyses à potentiel contrôlé.

Dans le but de déterminer la nature de la réaction de réduction associée au pic R, nous avons procédé à des électrolyses à potentiel,

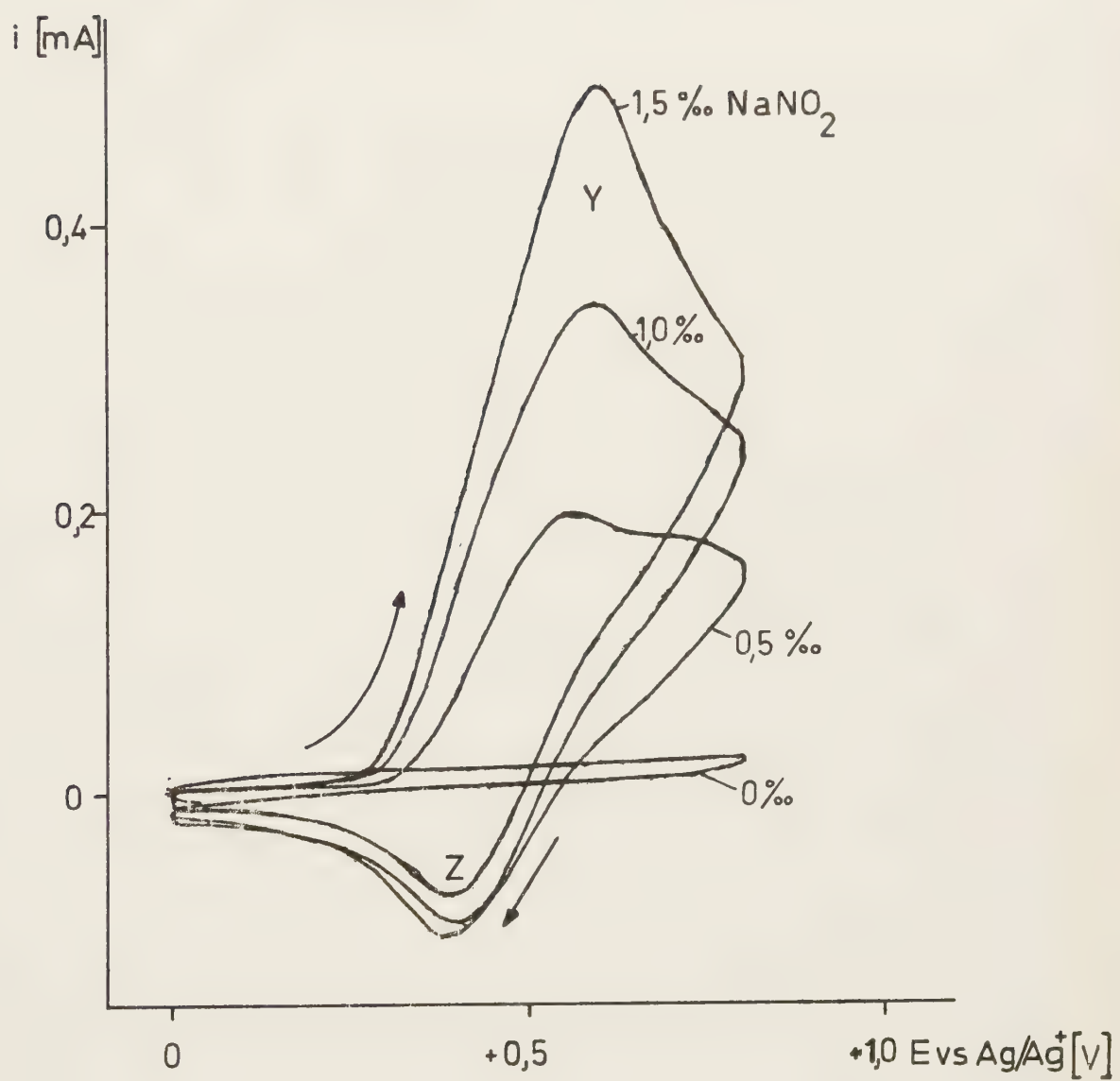


Fig. 21. Comportement voltammétrique de NaNO_2 en solution dans $(\text{Na-K-Li})\text{NO}_3$, $T = 156^\circ\text{C}$, $S = 200 \text{ mV/sec}$.

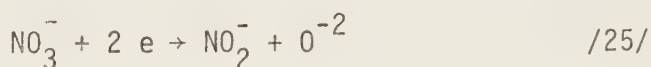
contrôlé, suivies d'analyses quantitatives des produits formés.

Le dispositif expérimental est identique à celui déjà utilisé lors des réductions à potentiel contrôlé effectuées dans $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ à 250°C (voir 2.3.2.2.-).

Lors d'un essai préliminaire, une analyse qualitative du compartiment cathodique, après réduction prolongée du bain dans la région du pic R, a mis en évidence la présence d'ions NO_2^- et vraisemblablement O^{2-} (ces derniers sont dosés sous forme d'ions OH^- après dissolution du bain solidifié dans H_2O). Aucun dégagement gazeux n'est observé à la surface de la cathode.

Une série d'électrolyses à potentiel contrôlé (-1400 mV vs $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 0,01\text{ m}$) a été effectuée à 150°C . Immédiatement après la mise en marche de l'électrolyse, on observe une brusque diminution de l'intensité du courant, puis une stabilisation de celle-ci à une valeur voisine de $100\text{ mA}/\text{cm}^2$. Une agitation de la solution, par barbotage d'azote, n'influence que momentanément cette valeur. Ces constatations indiquent que la vitesse de la réaction électrochimique n'est probablement pas contrôlée par le transport de matière dans la solution et qu'il y a certainement (comme dans l'eutectique binaire) un blocage de l'électrode par précipitation d'un produit peu soluble.

Les résultats des analyses quantitatives (voir méthodes 2.3.2.2.-) sont donnés dans le tableau 7, p. 68. En admettant, par analogie avec le comportement de l'eutectique binaire, que la réaction de réduction étudiée concerne l'ion nitrate et se déroule selon l'équation :



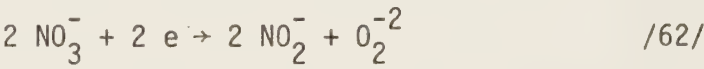
nous avons calculé des quantités stœchiométriques d'ions NO_2^- et O^{2-} et les avons comparées avec les quantités obtenues expérimentalement :

Essai	iong. NO ₂ ⁻ , O ⁻² théorique	iong. O ⁻² obtenu	iong. NO ₂ ⁻ obtenu	* Rcart O ⁻²	* Rcart NO ₂ ⁻
1	4,77.10 ⁻⁴	5,64.10 ⁻⁴	5,62.10 ⁻⁴	118%	118%
2	5,13.10 ⁻⁴	5,30.10 ⁻⁴	5,87.10 ⁻⁴	103%	114%
3	4,66.10 ⁻⁴	4,15.10 ⁻⁴	5,81.10 ⁻⁴	89%	124%
4	2,59.10 ⁻⁴	3,60.10 ⁻⁴	3,56.10 ⁻⁴	139%	137%
5	2,59.10 ⁻⁴	2,66.10 ⁻⁴	2,94.10 ⁻⁴	102%	113%

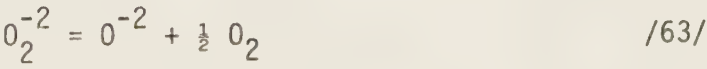
* Rcart : rendement de courant.

Tableau 7

Dans des conditions opératoires identiques, excepté le temps d'électrolyse (env. 2h ½ pour les essais 1-3 et env. 1 h pour les essais 4 et 5), les résultats sont peu reproductibles. Ils montrent toutefois que la réaction /25/ joue un rôle prépondérant dans la région du pic B. Les excès de NO₂⁻ et O⁻² enregistrés pour les essais 1 et 4, ne peuvent pas être attribués à une réaction de transfert de charge telle que :



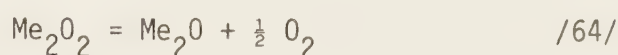
qui aurait lieu simultanément à la réaction /25/. En effet, l'addition de peroxyde de sodium solide dans (Na-K-Li)NO₃ fondu à 150°C est accompagnée d'une réaction rapide de décomposition du peroxyde en oxyde et en oxygène :



La couleur jaune du peroxyde disparaît graduellement et un dégagement gazeux incolore est observé. La réaction de dismutation étant terminée, un produit blanc insoluble subsiste dans le bain fondu. Une analyse quantitative des nitrites effectuée sur la phase liquide, après avoir abandonné le tout pendant plusieurs heures, a révélé une quantité

très faible de cette espèce par rapport à la quantité de peroxyde introduite dans le bain (iong. NO_2^- /iong. O_2^{-2} introduits = 2%). Cela prouve que la réaction observée est bien une réaction de dismutation et non pas une réaction d'oxydo-réduction faisant intervenir les espèces O_2^{-2} et NO_3^- , car cette dernière conduirait à la formation d'oxygène et d'ions nitrites.

Le calcul thermodynamique de l'énergie libre de la réaction de dismutation :

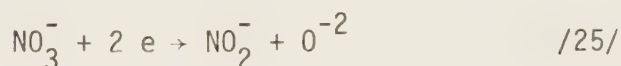


pour $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na} \text{ et } \text{K}$, a donné les résultats suivants :

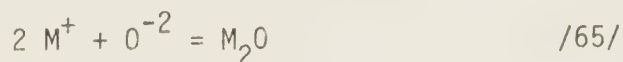
Me	Li	Na	K
$\Delta G_R^0_{500^\circ \text{K}} \text{ (kcal)}$	-1,9	+12,9	+22,2

Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats obtenus et justifient les observations faites ci-dessus.

En résumé, les résultats obtenus et les observations faites au cours de ces essais d'électrolyse montrent que la réduction de l'ion nitrate conduit à la formation d'ion O^{-2} et NO_2^- selon l'équation :



Les ions O^{-2} formés à la surface de l'électrode sont en présence de fortes concentrations de Na^+ , Li^+ et K^+ (qui arrivent sur la cathode par migration) et l'on observe une précipitation du type :



M^+ = cation alcalin.

d'une manière analogue à la précipitation d'oxyde de sodium observée dans l'eutectique $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ à la suite de la réaction /25/ dans ce bain.

Dans le mélange ternaire, la nature exacte de l'oxyde alcalin n'a pas été déterminée. Toutefois, le fait que dans ce mélange la réaction /25/ se fait dans un domaine de tension nettement moins cathodique que dans l'eutectique binaire ($E^A - E^R =$ environ 600 mV) amène à penser qu'il y aurait, dans (Na-K-Li)NO₃, une dépolarisation plus importante par formation d'oxyde de lithium, oxyde dont l'énergie libre de formation est nettement plus négative que celle de l'oxyde de sodium ($\Delta G_f^0 \text{ Li}_2\text{O} = -130,6$ et $\Delta G_f^0 \text{ Na}_2\text{O} = -85,4$ (kcal/mole à 423°K).

Résultats voltammétriques.

L'étude voltammétrique de la réaction de réduction de l'ion nitrate (pic R) a été faite avec une électrode de travail en platine (S = 0,1 cm²) à 150 et 246°C. Le tableau 8 résume les résultats obtenus en fonction de la vitesse de balayage.

S	T = 150°C			T = 246°C		
	E ^R	i ₀ ^R	i ₀ ^R /S ^{1/2}	E ^R	i ₀ ^R	i ₀ ^R /S ^{1/2}
50	-1320	12,4	1,75	-1080	59,0	8,34
100	-1325	18,0	1,80	-1120	80,0	8,00
200	-1330	26,4	1,86	-1160	118,0	8,34
500	-1450	36,8	1,69	-1210	200,0	8,94
1000	-1520	51,0	1,61	-1270	278,0	8,80
2000	-1580	71,0	1,58	-1350	410,0	9,16
5000	-1710	118,0	1,67	-1470	630,0	8,91

S = vitesse de balayage (mV/sec).
E^R = tension du pic R (mV vs Ag/Ag⁺ 0,01 m).
i₀^R = densité du courant mesurée au sommet du pic R (mA/cm²).

Tableau 8

Interprétation des résultats :

Le déplacement du pic R dans le sens cathodique, avec l'augmentation de la vitesse de balayage, montre qu'il s'agit d'une réaction irréversible (39), tant soit à 150 qu'à 246°C.

La variation du rapport $i_0^R/S^{1/2}$, en fonction de la vitesse de balayage, est représentée par la figure 22. Ce rapport varie peu en fonction de l'augmentation de S et les horizontales obtenues à 150 et 246°C indiquent que le transport de matière par diffusion détermine la vitesse de la réaction. L'influence de la température se traduit par une diminution sensible de la surtension et une augmentation importante de la densité de courant (environ 5 fois).

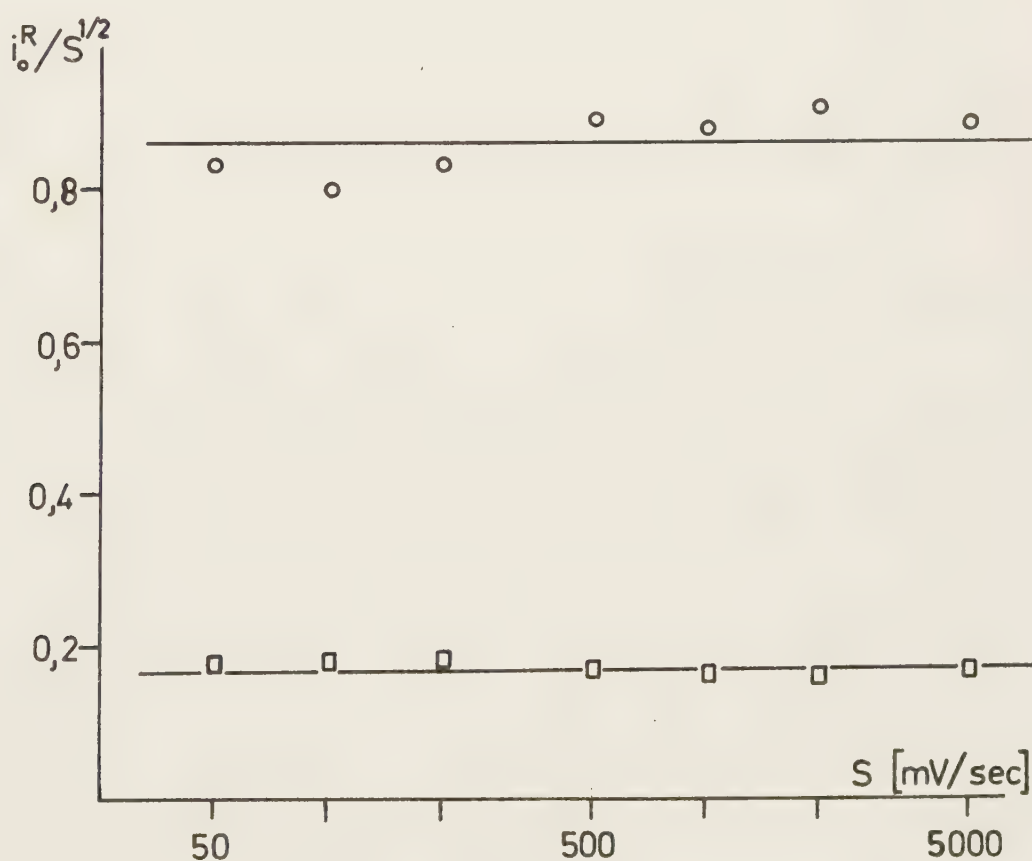


Fig. 22. Variation du rapport $i_0^R/S^{1/2}$ en fonction de S à 150
-□-□- et 246°C -○-○-.

2.5.2.3.- Etude des réactions d'oxydation.

Les pics T, U et V apparaissent lors du balayage anodique subséquent à la réduction de l'ion nitrate (d'une manière analogue aux pics B et C observés dans l'eutectique binaire) et doivent, par conséquent, correspondre à l'oxydation des produits de la réaction /25/. Ces pics sont peu différenciés, les réactions U et V étant vraisemblablement irréversibles.

Si, à la suite de la réduction de NO_3^- (pic R), on observe un temps d'arrêt (0,5, 1, 2 min.) à -400 mV et que l'on poursuit ensuite le balayage anodique (de -400 à +1500 mV), on remarque que les pics T, U et V diminuent en intensité au cours du temps. Le fait qu'après 2 minutes un courant anodique subsiste dans le domaine de tension correspondant à ces pics, indique qu'il s'agit de l'oxydation d'un produit peu soluble. Cette expérience confirme donc l'oxydation en T, U et V de l'oxyde alcalin précipité sur l'électrode à la suite de la réduction de l'ion nitrate (réaction /25/ ; pic R, fig. 19, p. 62).

Une étude de l'évolution de l'intensité et de la position des pics T, U et V a été effectuée en fonction de la vitesse de balayage (50 à 5000 mV/sec) et de la température (150 et 246°C).

La partie anodique de quelques voltammogrammes obtenus est représentée par les figures 23 et 24. A 150°C, on constate que l'épaule U diminue graduellement avec l'augmentation de la vitesse de balayage, pour disparaître à la vitesse de balayage de 200 mV/sec, où il est recouvert par le pic V dont l'intensité augmente rapidement. A 246°C, ce phénomène de recouvrement est encore plus net. Jusqu'à la vitesse de 100 mV/sec, on observe presque uniquement le pic U pour des vitesses de balayage plus importantes, T et V apparaissent graduellement supérieures à 2000 mV/sec. Le tableau 9 donne les valeurs des tensions des pics T, U et V en fonction de la vitesse de balayage.

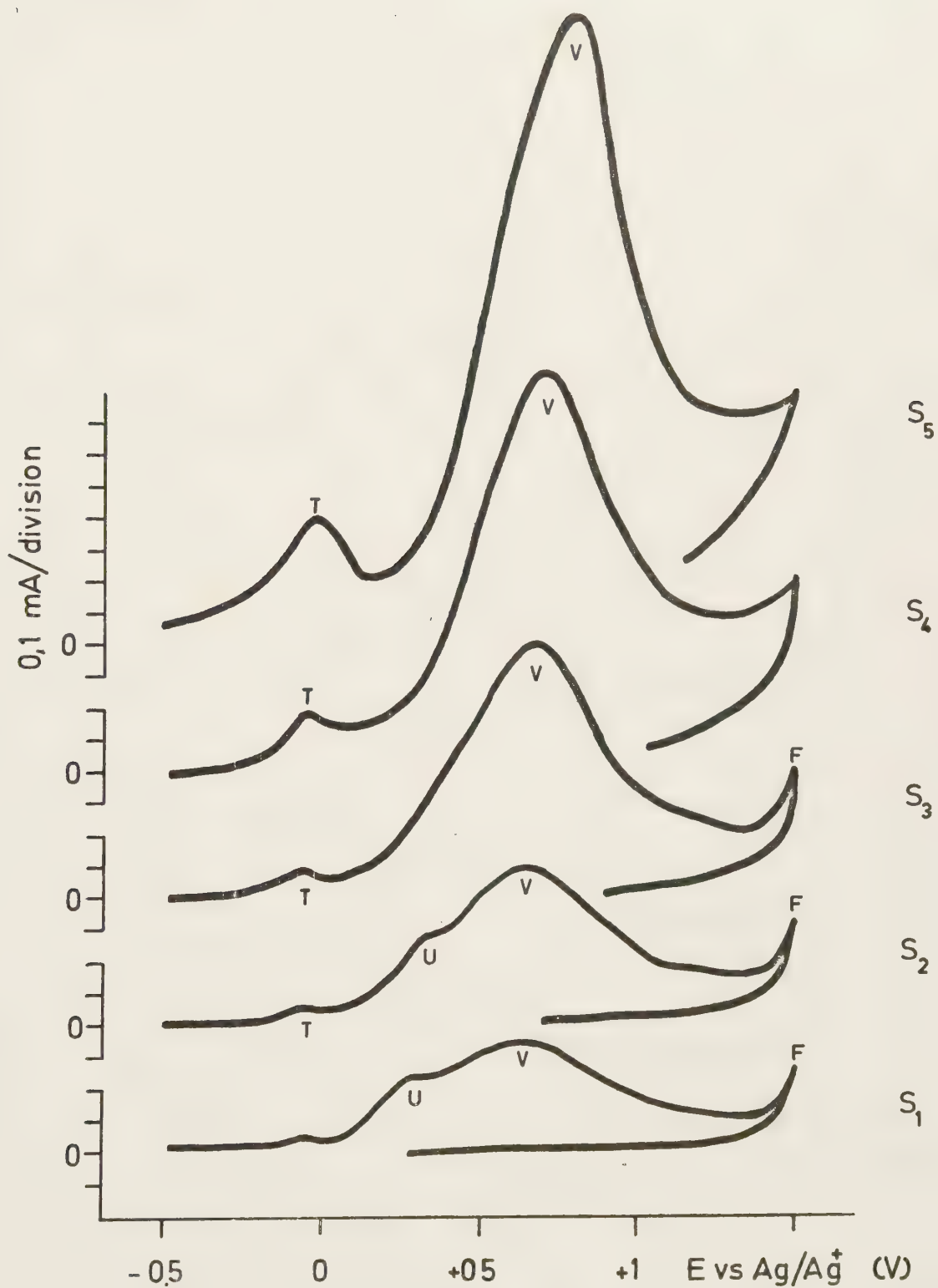


Fig. 23. Evolution des pics T, U et V en fonction de la vitesse de balayage dans $(\text{Na-K-Li})\text{NO}_3$ à 150°C ; $S_1 = 50$, $S_2 = 100$, $S_3 = 200$, $S_4 = 500$, $S_5 = 1000$ mV/sec.

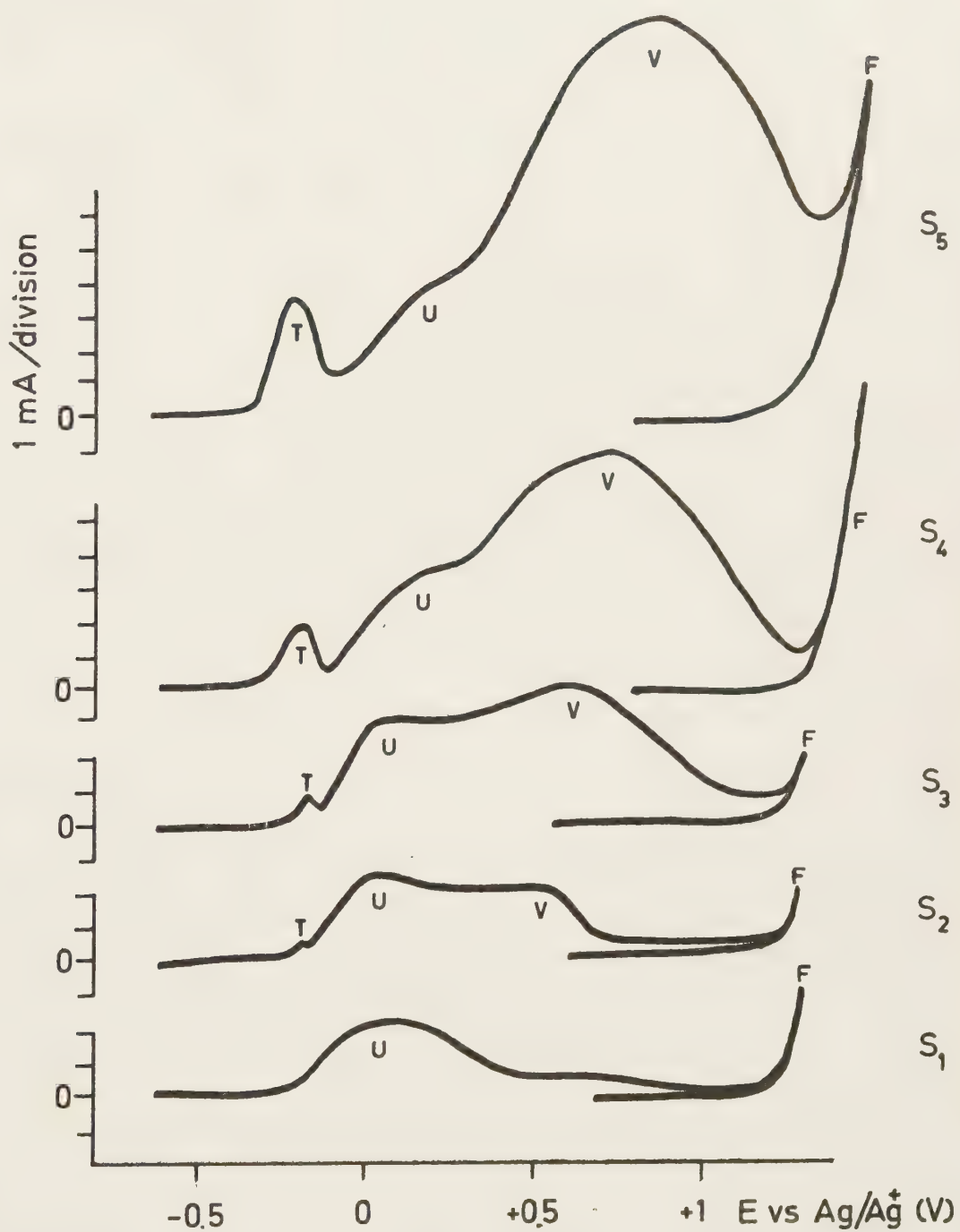


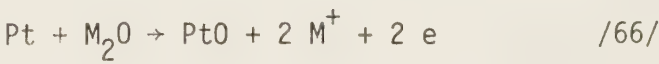
Fig. 24. Evolution des pics T, U et V en fonction de la vitesse de balayage dans $(\text{Na-K-Li})\text{NO}_3$ à 246°C ; $S_1 = 100$, $S_2 = 200$, $S_3 = 500$, $S_4 = 1000$, $S_5 = 2000$ mV/sec.

T = 150°C				T = 246°C		
S mV/sec	E ^T mV	E ^U mV	E ^V mV	E ^T mV	E ^T mV	E ^V mV
50	-60	+300	+600	-	0	-
100	-60	+300	+620	-	+60	-
200	-60	-	+680	-180	+40	+500
500	-60	-	+710	-180	+80	+640
1000	-80	-	+750	-180	+100	+700
2000	-50	-	+800	-180	-	+850
5000	-20	-	+880	-120	-	+900

Tableau 9

Interprétation du pic T.

Les résultats obtenus montrent que la position du pic T varie peu, compte tenu de la précision des mesures, avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Ce pic peut être attribué à l'oxydation superficielle de l'électrode de platine à l'interface métal-oxyde alcalin. La réaction électrochimique serait alors la suivante :



On ne peut toutefois pas négliger l'éventualité d'une réaction d'oxydation du nitrite selon la réaction :



dans le cas où la réaction /25/ serait *quasi*-réversible. Le faible déplacement de E^T avec l'augmentation de S par rapport à la différence E^T - E^R, qui est supérieure à 1 V, semble toutefois exclure cette dernière hypothèse.

Pour chercher à comprendre l'origine des pics U et V, nous avons entrepris une étude du comportement voltammétrique de solution d'oxyde de lithium dans l'eutectique ternaire à 150 et 250°C.

Oxydation anodique de l'ion oxyde en solution dans (Na-K-Li)NO₃.

Des solutions de l'ion oxyde ont été préparées par addition d'oxyde de lithium solide (98% Li₂O) dans un mélange ternaire fondu. Les solutions sont maintenues pendant 15 heures en présence d'un barbotage d'azote, avant le début des expériences. La solubilité de Li₂O à 150°C dans (Na-K-Li)NO₃ a été déterminée par dosage alcalimétrique de la phase liquide saturée et est égale à environ 0,1% p/p. La figure 25 représente des voltammogrammes obtenus par polarisation anodique de l'électrode indicatrice (Pt) dans une solution contenant 0,05% p/p de Li₂O. On observe un pic W situé à environ +550 mV vs Ag/Ag⁺ 0,01 m, ainsi qu'un épaulement X précédant le mur anodique du solvant F. Un dégagement gazeux incolore est observé au début de l'enregistrement du pic W.

Le tableau 10 donne les résultats voltammétriques obtenus par des solutions 0,025, 0,05 et 0,1% p/p de Li₂O.

La figure 26 représente la variation de la densité de courant i_o^W mesurée au sommet du pic W en fonction de la concentration en Li₂O de la solution.

La variation linéaire de i_o^W avec la concentration de Li₂O (excepté pour la solution 0,1% p/p pour $S = 500, 1000$ et 2000 mV/sec) indique que le transport de matière par diffusion détermine la vitesse de la réaction. Le déplacement anodique de E^W , lorsque S augmente, montre que la réaction est irréversible (39), ce qui est par ailleurs confirmé par le fait qu'aucune réaction cathodique n'est mise en évidence après inversion du sens de balayage en tension à +1000 mV vs Ag/Ag⁺ 0,01 m. Ces constatations ont également été faites à 250°C. Comme le montre la figure 29 B, le pic W est déplacé d'environ 250 mV dans le sens cathodique par rapport à sa position à 150°C et la réaction X, qui

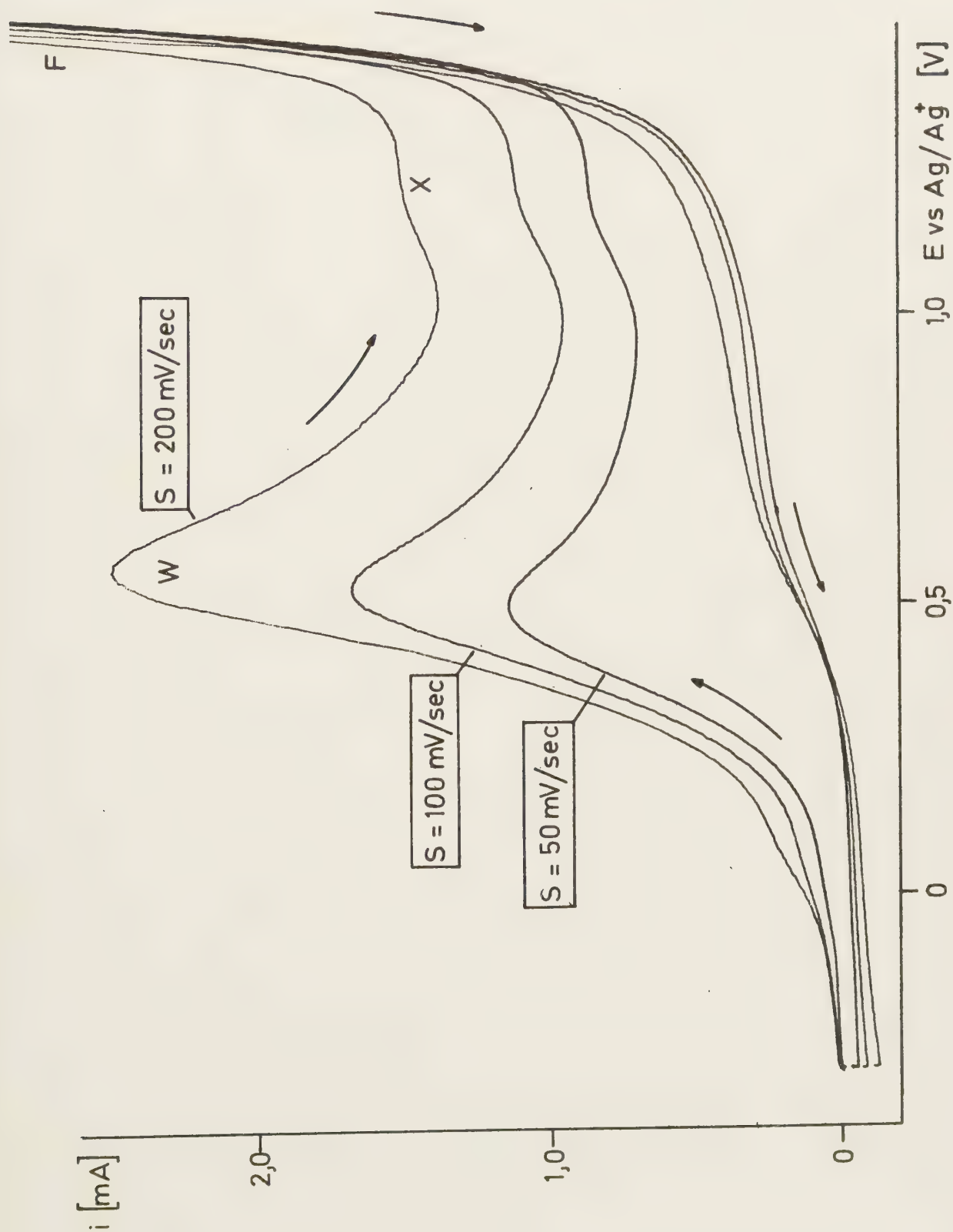
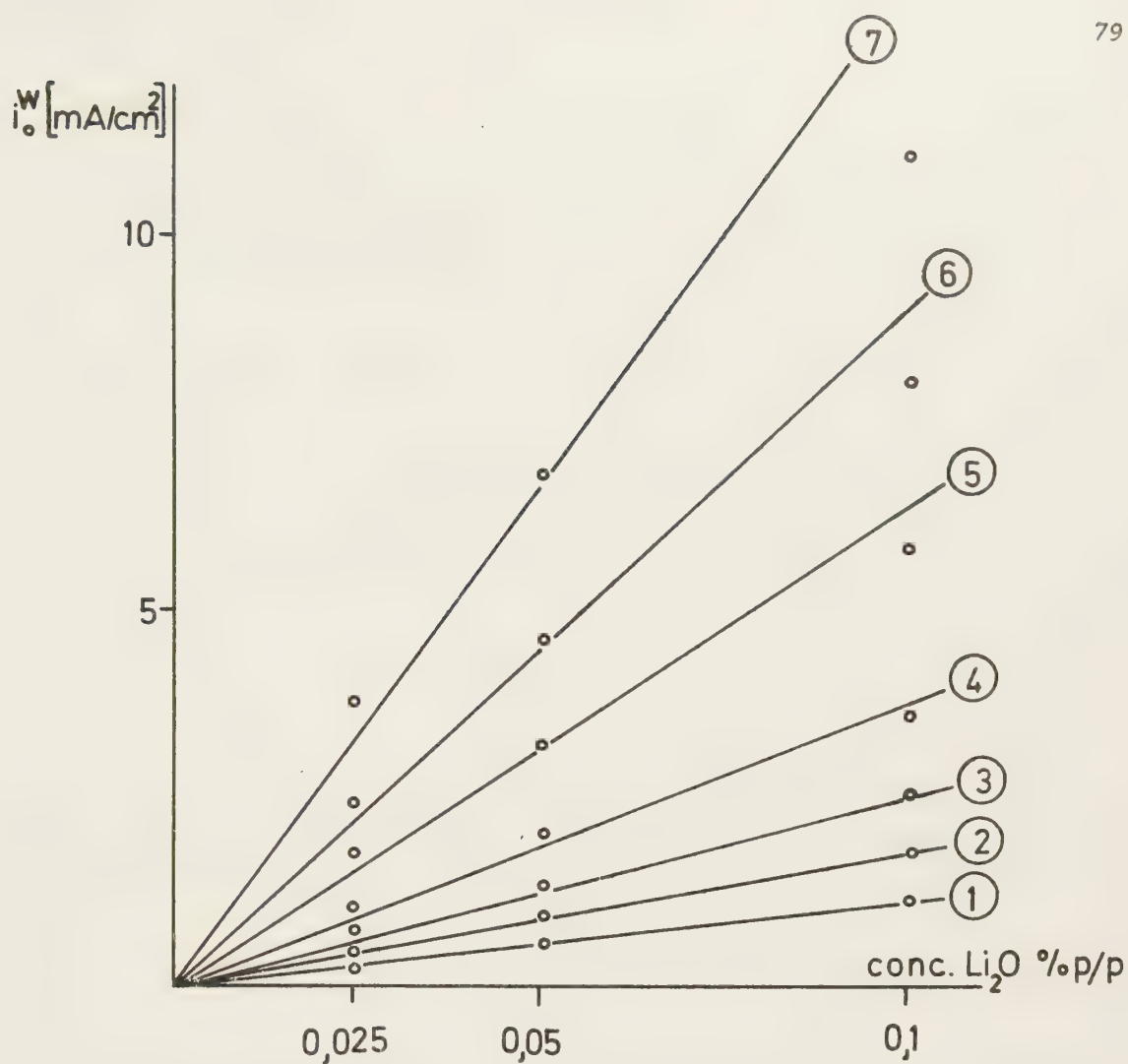


Fig. 25. Comportement voltamétrique de l'ion oxyde en solution dans $(\text{Na-K-Li})\text{NO}_3$. $T = 150^\circ\text{C}$, $\text{Li}_2\text{O} = 0,05\% \text{ p/p}$.

Conc. Li ₂ O : 0,025% p/p					0,05% p/p			0,1% p/p		
S	E ^W mV	i _o ^W mA/cm ²	i _o ^W /S ^{1/2} ·10 ²		E ^W mV	i _o ^W mA/cm ²	i _o ^W /S ^{1/2} ·10 ²	E ^W mV	i _o ^W mA/cm ²	i _o ^W /S ^{1/2} ·10 ²
20	+545	0,32	7,2		+470	0,62	13,9	+480	1,14	25,5
50	+575	0,52	7,4		+520	0,99	14,0	+500	1,84	26,0
100	+600	0,75	7,5		+540	1,40	14,0	+520	2,60	26,0
200	+620	1,07	7,6		+570	2,04	14,4	+540	3,64	25,7
500	+680	1,83	8,2		+610	3,30	14,7	+580	5,87	26,2
1000	+710	2,45	7,7		+630	4,70	14,8	+620	8,10	25,6
2000	+740	3,80	8,3		+660	6,90	15,4	+680	11,20	25,0

Tableau 10



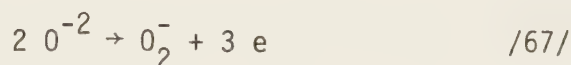
- ① 20 mV/sec.
- ② 50 mV/sec.
- ③ 100 mV/sec.
- ④ 200 mV/sec.
- ⑤ 500 mV/sec.
- ⑥ 1000 mV/sec.
- ⑦ 2000 mV/sec.

Fig. 26. Variation of i_0^W en fonction de la concentration de Li_2O en solution à différentes vitesses de balayage,
 $T = 150^\circ\text{C}$.

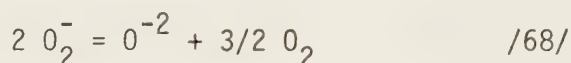
se présente à 150°C sous forme d'un épaulement précédant immédiatement le mur anodique du solvant F (voir fig. 25), apparaît ici sous la forme d'un pic dont le sommet est situé à +500 mV. A 250°C, le dégagement gazeux observé débute vers 0 mV, soit au début du pic W.

Interprétation des résultats.

Les pics W et X correspondent manifestement à l'oxydation anodique de l'ion O_2^{-2} en deux étapes. Nous attribuons le pic W à l'oxydation de l'ion oxyde en superoxyde selon l'équation :

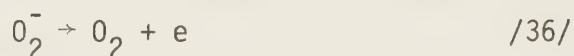


L'ion superoxyde, instable dans l'eutectique ternaire, se dismuterait partiellement en oxygène et en ion oxyde, espèce qui serait donc régénérée catalytiquement :

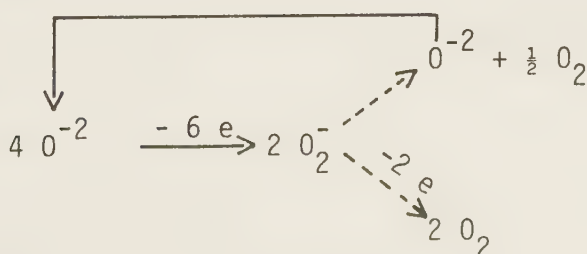


Cette réaction est confirmée expérimentalement par l'observation d'un dégagement gazeux incolore durant l'enregistrement de W.

Le pic X concernerait alors la réaction d'oxydation de l'ion superoxyde non dismuté en oxygène :



Le schéma réactionnel envisagé ci-dessus peut être symbolisé comme suit :



Les deux étapes de transfert de charge /67/ et /36/ sont couplées à une réaction de dismutation /68/ au cours de laquelle une partie du réactif de la première réaction de transfert de charge est régénérée. La forme de la réponse courant-tension pour ce type de schéma réactionnel est fortement influencée par le rapport des vitesses des étapes chimique et électrochimique. A 150°C , la réaction de dismutation est lente par rapport au transfert de charge et le rapport $i_0^W/S^{\frac{1}{2}}$ est constant dans la gamme de vitesses de balayage utilisée (voir fig. 27, p. 82).

A 250°C , par contre, la réaction de dismutation est sensiblement plus rapide et elle influence la cinétique du processus /67/, ce qui se traduit par une décroissance de la fonction du courant $i_0^W/S^{\frac{1}{2}}$ lorsque la vitesse de balayage S augmente.

La figure 28 représente cette variation qui est caractéristique d'un processus catalytique (40). Le fait que le phénomène W se présente sous la forme d'une palier (voir fig. 29 B) et non sous la forme d'un pic pour les vitesses de balayage allant jusqu'à 100 mV/sec à 250°C , est également caractéristique d'un tel processus.

Interprétation du pic V.

Si nous revenons maintenant au voltammogramme représenté par la figure 19, obtenu à partir d'un mélange eutectique $(\text{Na-K-Li})\text{NO}_3$ exempt d'addition d'ions oxydes, nous constatons que le pic anodique V est situé à une tension très proche de celle du pic W qui correspond à l'oxydation de O^{-2} en solution (réaction /67/). On peut donc considérer que le pic V, qui apparaît lors d'un balayage anodique successif à la réduction de l'ion NO_3^- , correspond à l'oxydation de l'oxyde dissous vraisemblablement suivant la réaction /67/.

Interprétation du pic U.

Contrairement au pic V, le pic U, qui est situé à des tensions moins anodiques, apparaît exclusivement après une réduction préalable de l'ion

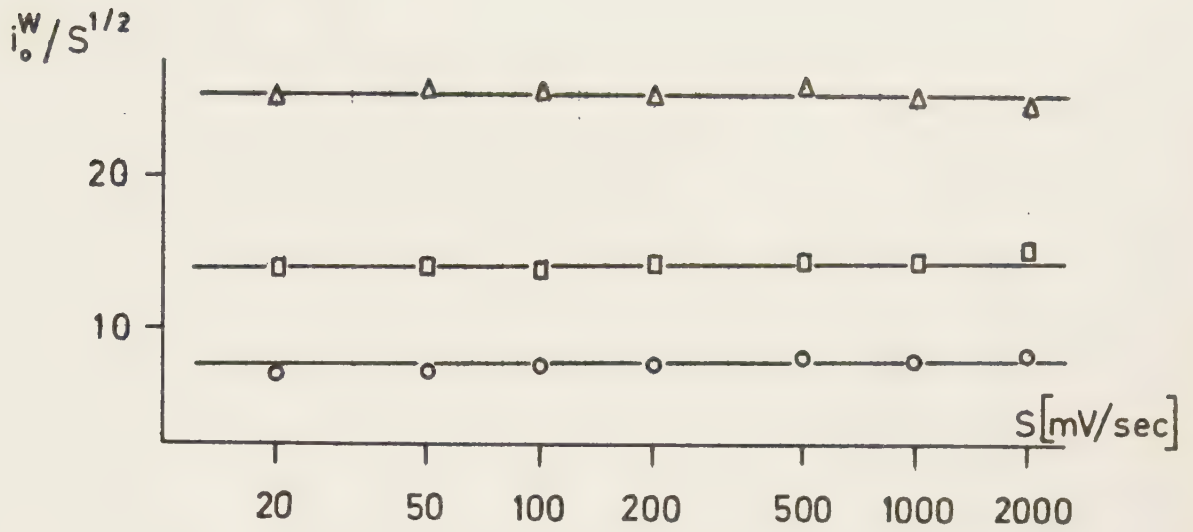


Fig. 27. Variation du rapport $i_0^W/S^{1/2}$ en fonction de la vitesse de balayage dans des solutions 0,025 -o-o-, 0,05 -□-□- et 0,1% -△-△- p/p de Li_2O dans $(\text{Na-K-Li})\text{NO}_3$ à 150°C .

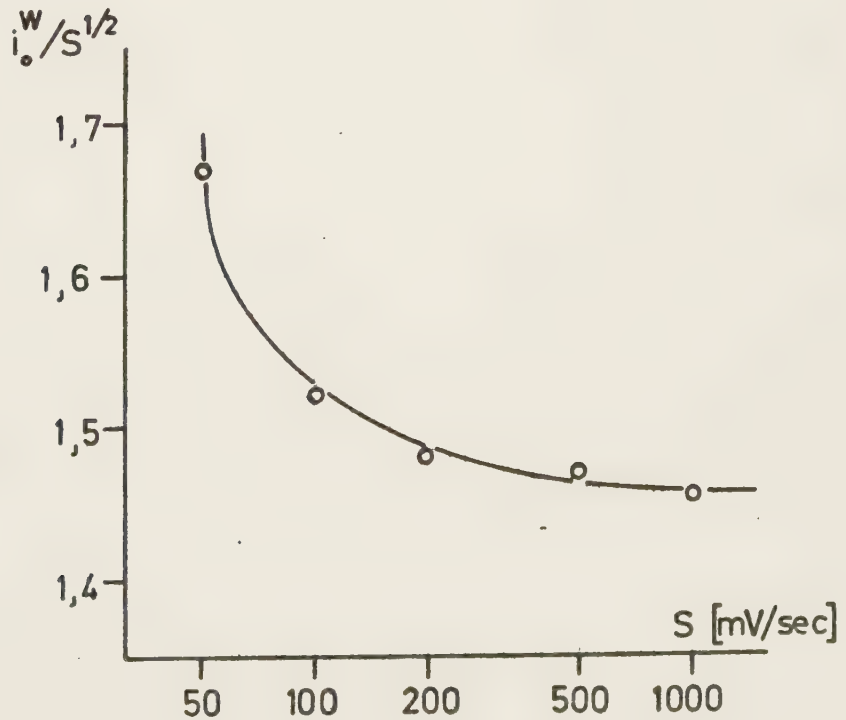
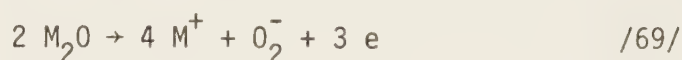


Fig. 28. Variation du rapport $i_0^W/S^{1/2}$ en fonction de la vitesse de balayage dans une solution 0,05% p/p de Li_2O dans $(\text{Na-K-Li})\text{NO}_3$ à 250°C .

NO_3^- . En effet, comme le montre la figure 29 B, aucun courant d'oxydation n'est observé dans le domaine de tension correspondant au pic V lors d'un balayage anodique simple effectué dans une solution de l'ion oxyde dans $(\text{Na-K-Li})\text{NO}_3$. Si, par contre, on fait précéder le balayage anodique par un balayage cathodique au-delà du pic R, on constate l'apparition du pic U et simultanément du pic V (fig. 29 A).

Le pic U est donc inhérent à la présence sur l'électrode du précipité d'oxyde alcalin (vraisemblablement oxyde de lithium) et peut être attribué à l'oxydation directe de ce précipité selon la réaction :



L'ion superoxyde formé diffuserait alors vers le sein de la solution et subirait une réaction de dismutation (réaction /68/) analogue à celle que subit l'ion superoxyde formé par oxydation de l'ion O_2^- en solution dans $(\text{Na-K-Li})\text{NO}_3$. Les ions oxydes formés au cours de la réaction /69/ alimenteraient la réaction /67/ dans la région du pic V.

Interprétation de la réaction F.

Dans $(\text{Na-K-Li})\text{NO}_3$, la réaction de décomposition anodique du bain débute vers +1400 mV à 150°C et vers +1200 mV à 250°C. Cette dernière valeur est très proche de celle qui correspond à la réaction d'oxydation de l'ion nitrate dans $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ à 250°C :



(réaction qui débute vers +1100 mV dans ce milieu et à cette température), compte tenu de la différence de potentiel due aux électrodes de référence utilisées (Ag/Ag^+ 0,07 m dans $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ et Ag/Ag^+ 0,01 m dans $(\text{Na-K-Li})\text{NO}_3$).

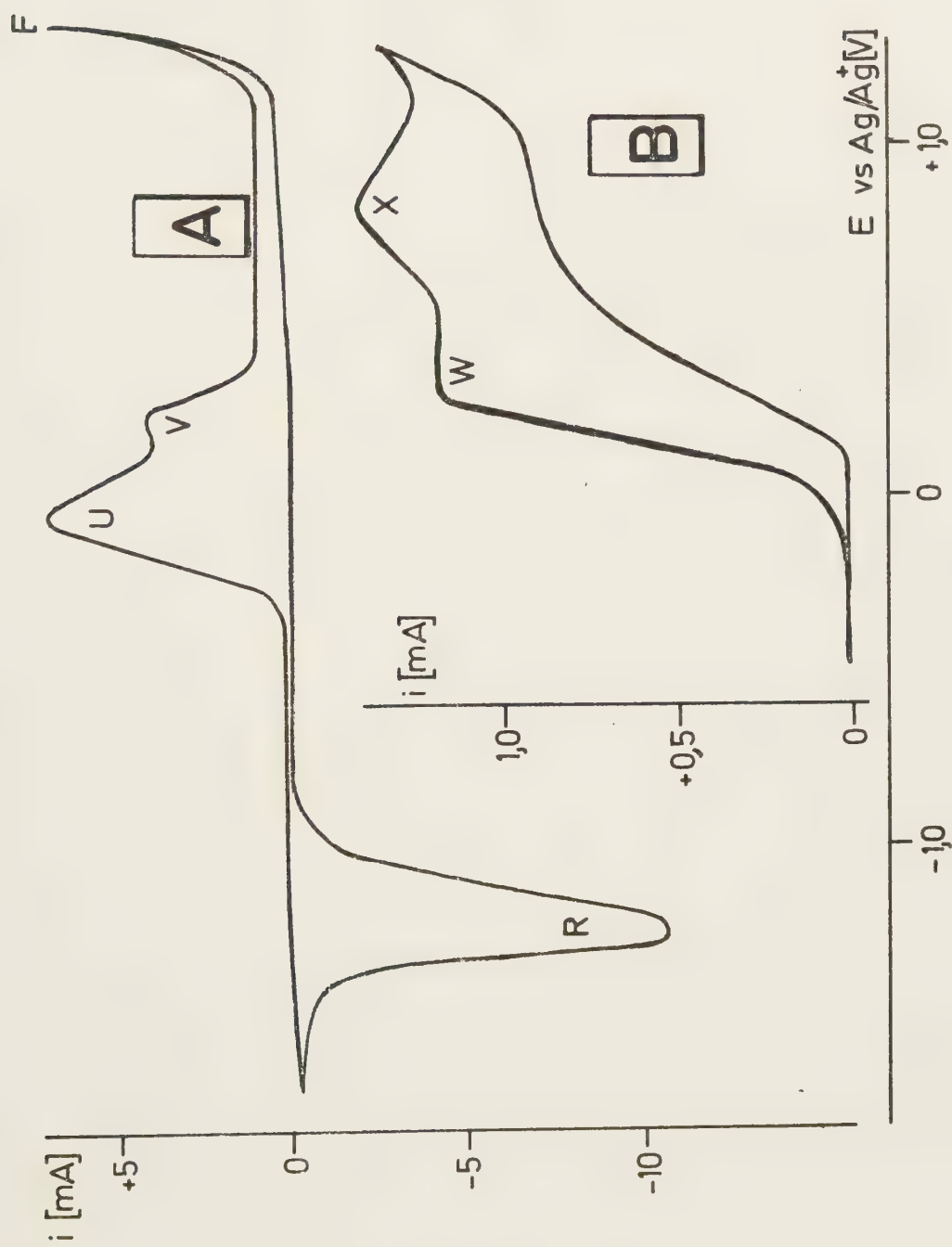


Fig. 29. Comportement voltamétrique d'une solution 0,5% p/p de Li_2O dans $(\text{Na-K-Li})\text{NO}_3$. $T = 250^\circ\text{C}$, $S = 50 \text{ mV/sec}$.

Expérimentalement on constate d'ailleurs un dégagement intense de dioxyde d'azote tant à 150 qu'à 250°C dans la région du mur anodique F de (Na-K-Li)NO₃.

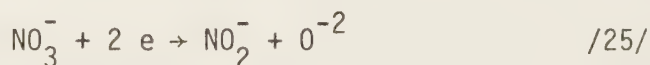
La réaction /22/ se fait donc de manière identique dans (Na-K-Li)NO₃ et dans (Na-K)NO₃.

2.5.3.- Conclusions.

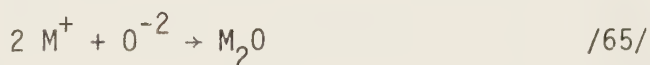
Le domaine d'électroactivité de l'eutectique ternaire (Na-K-Li)NO₃ est égal à environ 2,3 V à 150°C et à 2,0 V à 250°C. Il est limité anodiquement par la réaction d'oxydation de l'ion nitrate :



et cathodiquement par la réduction de cette espèce :

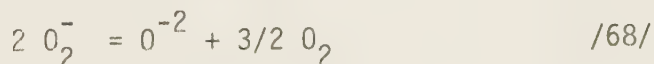
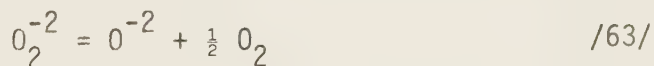


réaction qui est suivie par une réaction de précipitation d'un oxyde alcalin peu soluble :



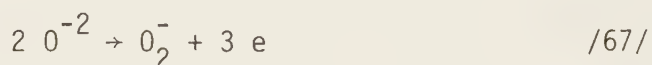
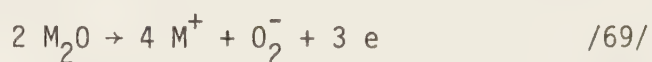
où M⁺ vraisemblablement le cation lithium.

Contrairement à ce qui a été observé dans l'eutectique binaire (Na-K)NO₃, les espèces peroxyde O₂⁻² et superoxyde O₂⁻ paraissent peu stables dans l'eutectique ternaire (Na-K-Li)NO₃ et se dismutent avec formation d'ions oxydes et d'oxygène selon les réactions :



L'acidité de l'ion Li^+ et la faible solubilité de Li_2O doivent favoriser ces réactions.

L'oxydation anodique du précipité d'oxyde formé au cours des réactions /25/ et /65/ se fait apparemment en trois étapes électrochimiques. La première conduit à la formation d'une couche d'oxyde de platine superficielle et les deux autres concernent l'oxydation de la partie solide et de la partie soluble de l'oxyde alcalin qui se trouve sur l'électrode de travail. Ces réactions conduisent à la formation de l'espèce superoxyde :

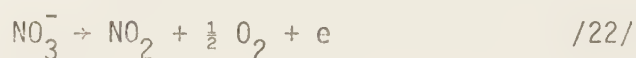


instable qui se dismute selon la réaction /63/. La complexité du schéma réactionnel et la formation de produits gazeux sur l'électrode sont à l'origine de la déformation des pics voltammétriques, phénomène qui rend l'interprétation des réactions délicate. L'eau, en tant qu'impureté difficile à éliminer dans les sels de lithium fondus à basse température, conditionne la reproductibilité et l'interprétation des phénomènes étudiés.

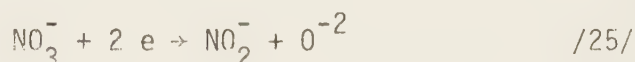
3.- DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSIONS.

3.1.- Comportement électrochimique des eutectiques (Na-K)NO₃ et (Na-K-Li)NO₃.

Le comportement électrochimique du système binaire (Na-K)NO₃ (PF = 220°C) et du système ternaire de (Na-K-Li)NO₃ (PF = 120°C) comporte de nombreuses analogies. En effet, nous avons montré lors de l'électrolyse de ces milieux, que l'ion nitrate est oxydé anodiquement selon la réaction :



alors qu'à la cathode cette même espèce est réduite selon :



Les domaines d'électroactivité de ces deux mélanges eutectiques sont compris entre les deux réactions limites mentionnées ci-dessus et sont donnés dans le tableau suivant :

Milieu	(Na-K)NO ₃ 250°C	(Na-K-Li)NO ₃ 250°C	(Na-K-Li)NO ₃ 150°C
domaine d'électroactivité (V)	2,8	2,2	2,4

La figure 30 représente deux voltammogrammes obtenus à la suite d'un balayage triangulaire de la tension imposée à l'électrode de platine utilisée, respectivement dans (Na-K)NO₃ à 250°C et dans (Na-K-Li)NO₃ à la même température. On remarque que les tensions de décomposition anodique sont proches l'une de l'autre et leurs valeurs, données par rapport à l'électrode de référence utilisée dans chaque cas, sont les suivantes :

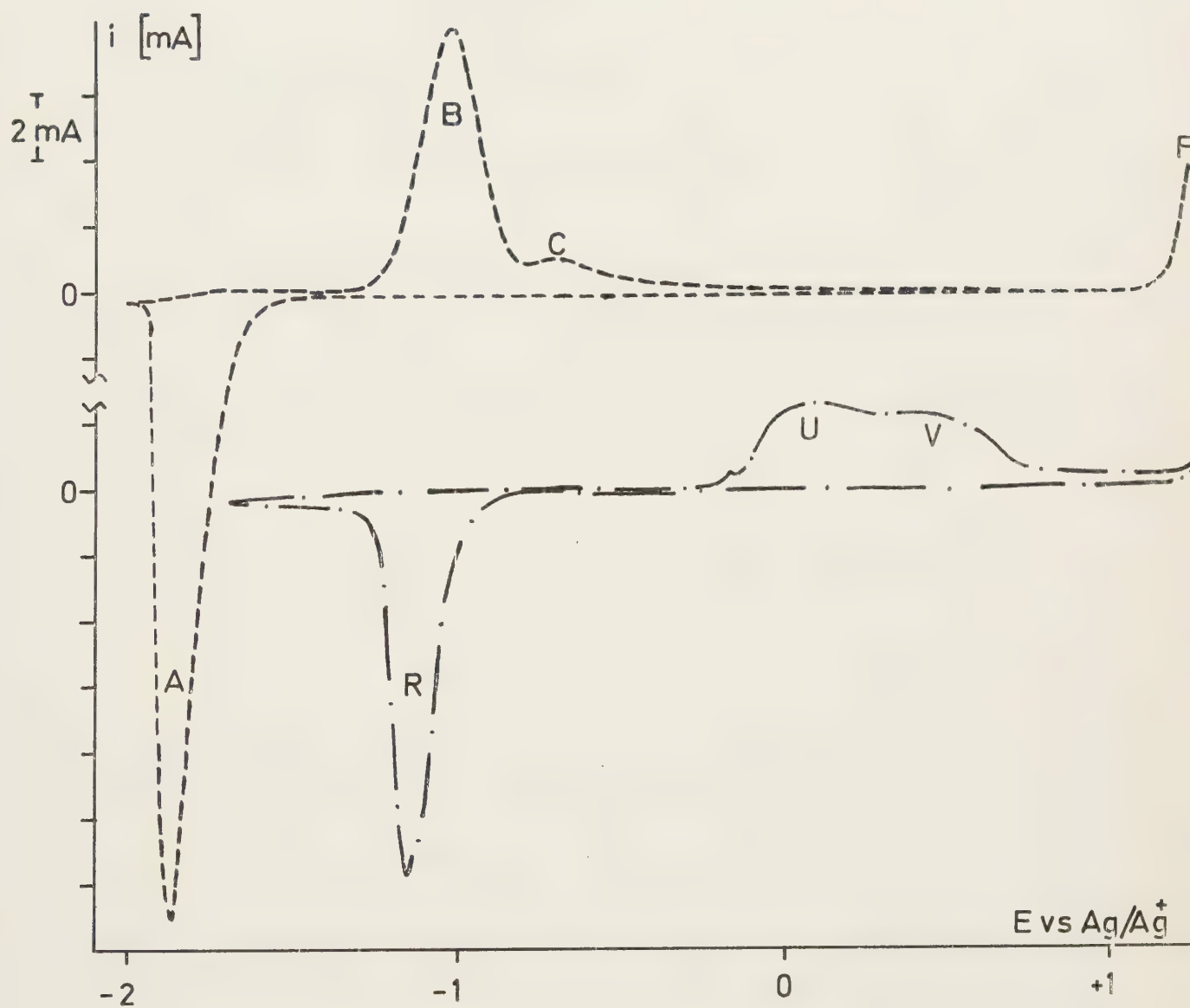
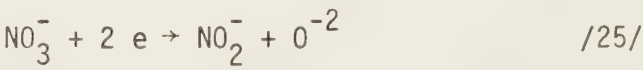


Fig. 30. Comparaison du comportement voltammétrique des eutectiques $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ et $(\text{Na-K-Li})\text{NO}_3$ $T = 250^\circ\text{C}$ $S = 200 \text{ mV/sec}$.

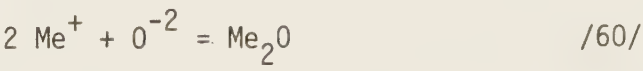
	(Na-K)NO ₃ T = 250 ⁰ C	(Na-K-Li)NO ₃ T = 250 ⁰ C	(Na-K-Li)NO ₃ T = 150 ⁰ C
E ^F vs Ag/Ag ⁺ 0,07 m	+1200		
E ^F vs Ag/Ag ⁺ 0,01 m		+1300	+1400

Les écarts observés pouvant être attribués, en majeure partie, aux différentes concentrations en Ag⁺ utilisées dans le compartiment des électrodes de référence, on peut considérer que la tension de décomposition anodique des deux eutectiques étudiés n'est pratiquement pas influencée par la nature des cations alcalins présents dans chacun d'eux.

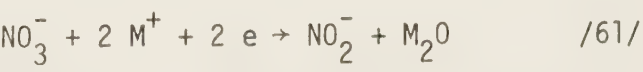
Les pics A et R, figurant sur les voltammogrammes de la fig. 30, représentent la réaction de réduction de l'ion nitrate :



réaction qui est suivie par la précipitation d'un oxyde alcalin



qui a été indentifié comme étant de l'oxyde de sodium dans le mélange binaire et comme étant probablement de l'oxyde de lithium dans l'eutectique ternaire. La réaction globale de réduction serait donc, dans les deux cas, la suivante :



L'écart de tension entre les pics A et R (E^A - E^R 600 mV) pour S = 200 mV/sec) semble être directement lié à la présence de l'ion Li⁺ dans l'eutectique ternaire. Ceci a pu être confirmé par l'expérience qui consistait à faire des additions de nitrate de lithium dans le mélange (Na-K)NO₃ fondu à 250⁰C. La figure 31 représente trois

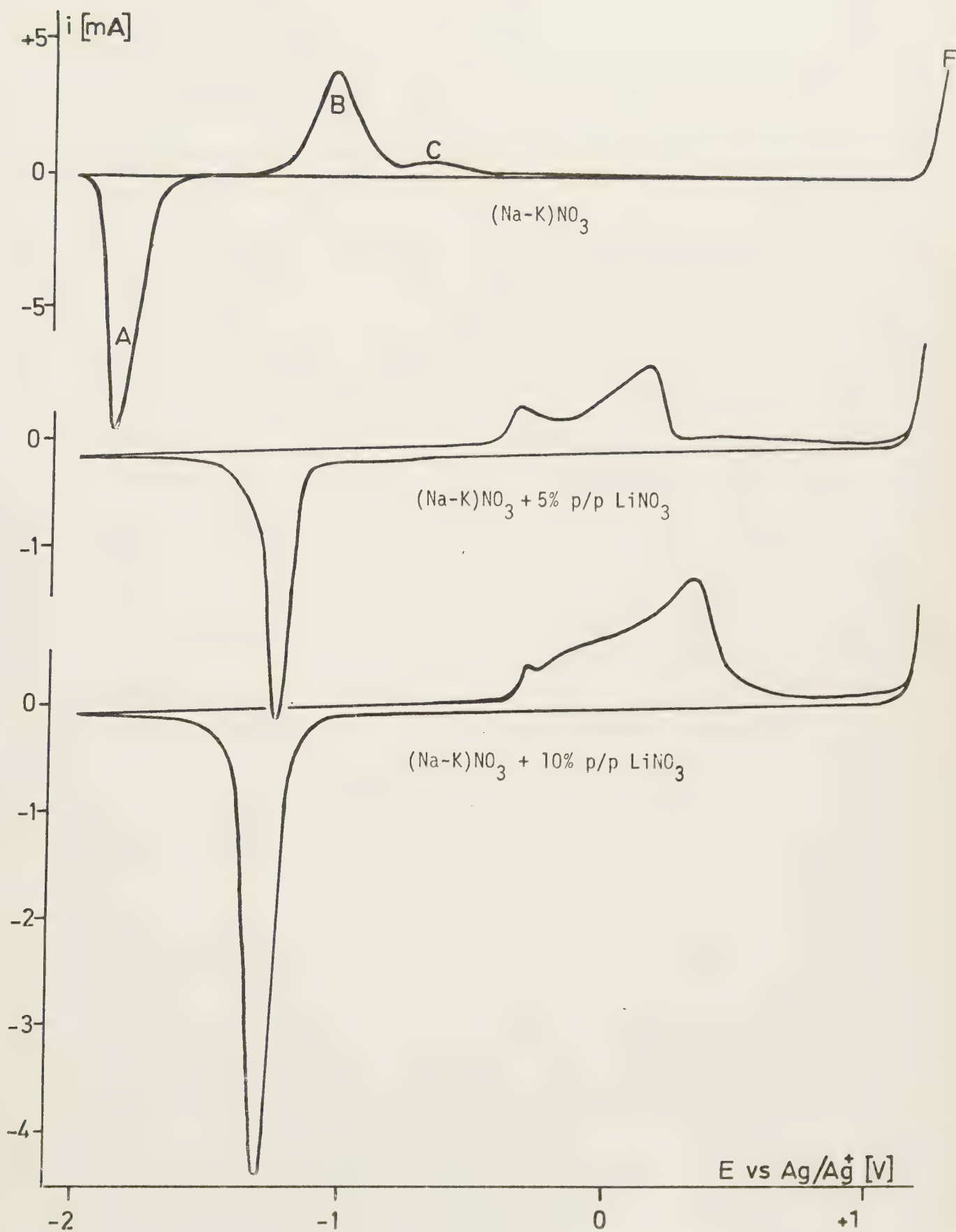


Fig. 31. Comportement voltammétrique de solutions à 5 et 10% p/p de LiNO_3 dans $(\text{Na-K})\text{NO}_3$. $T = 250^\circ\text{C}$, $S = 200 \text{ mV/sec}$.

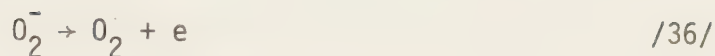
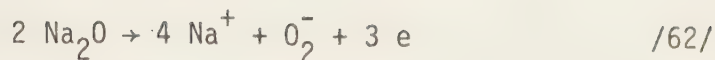
voltammogrammes, enregistrés à la vitesse de 200 mV/sec, dans l'eutectique binaire pur et dans des solutions à 5 et 10% p/p de LiNO_3 dans ce mélange. Déjà en présence de 5% p/p de LiNO_3 , le pic de réduction de l'ion nitrate est déplacé dans le sens anodique et se trouve à une tension quasiment égale à celle du pic R observé dans l'eutectique ternaire. L'intensité de ce pic diminue sensiblement par rapport à celle du pic A dans l'eutectique binaire pur et semble, par ailleurs, être proportionnelle à la concentration de l'ion Li^+ . L'importante dépolarisation observée en présence de cette espèce est vraisemblablement due à la formation à la cathode d'oxyde de lithium ; oxyde dont l'énergie libre de formation est nettement plus négative que celle de l'oxyde de sodium. ($\Delta G_f^0 \text{Li}_2\text{O} = -130,6$ et $\Delta G_f^0 \text{Na}_2\text{O} = -85,4$ kcal/mole à 423°C). En d'autres termes, l'ion Li^+ possède des propriétés acides plus prononcées que l'ion Na^+ . D'autres auteurs (12) ont déjà fait cette constatation lors des titrations potentiométriques acide-base dans des solutions de bichromate de potassium et en utilisant des carbonates alcalins comme source d'ions oxydes.

La figure 30 montre également que la réaction de décomposition anodique n'est pas influencée par la présence de l'ion Li^+ en solution. Il paraît vraisemblable qu'il n'y a pas d'association forte entre les espèces NO_3^- et Li^+ en solution.

3.2.- Propriétés oxydantes des nitrates alcalins fondus.

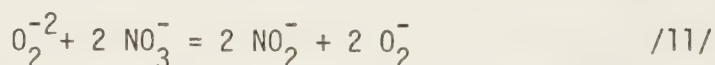
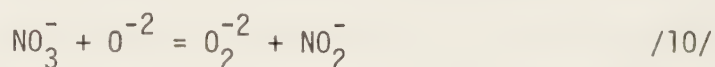
Dans l'eutectique $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ l'oxyde de sodium qui précipite sur l'électrode de travail (réaction /60/) à la suite de la réduction de l'ion nitrate est susceptible d'être oxydé électrochimiquement cependant qu'en solution, il réagit avec l'ion nitrate dans une séquence de réactions d'oxydo-réduction.

Nous avons montré que l'oxydation anodique de l'oxyde solide se fait en deux étapes de transfert de charge :



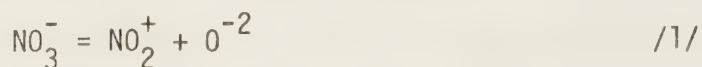
et que la réaction /36/ est réversible, ce qui indique que l'espèce superoxyde serait stable dans $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ à 250°C .

D'autre part, nous avons confirmé que dans $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ des réactions secondaires d'oxydo-réduction avaient vraisemblablement lieu entre les espèces O^{-2} et NO_3^- en solution :



De telles réactions ont déjà été mises en évidence dans ce milieu (19-25) et le calcul de leur constante d'équilibre montre que la formation de l'ion peroxyde O_2^{-2} (réaction /10/) serait presque quantitative. Ces observations mettent en évidence le caractère oxydant de l'ion nitrate, caractère qui apparaît d'ailleurs dans d'autres réactions en milieu fondu comme par exemple l'oxydation des cations Mn^{+2} en $\text{Mn}_2\text{O}_7^{-2}$ et Cr^{+3} en $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$.

Certains auteurs (13, 14) ont suggéré, pour expliquer les propriétés oxydantes de l'ion nitrate, une réaction de dissociation conduisant à la formation du cation nitronium :



Un équilibre de ce genre paraît cependant difficilement compatible avec la présence, dans le mélange $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ fondu, d'ions peroxydes et superoxydes. En effet, comme le montrent les données thermodynamiques et expérimentales existant dans la littérature et rassemblées par *de Haan et Van der Poorten* (18) sous forme d'un diagramme tension-p O^{-2} , le domaine de stabilité d'ions O_2^{-2} et O_2^- correspondrait à des milieux fortement basiques (faibles pO^{-2}).

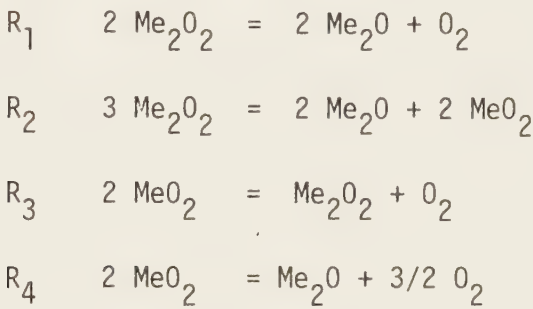
Nous savons d'autre part que l'existence du cation NO_2^+ a été établie avec certitude uniquement dans les milieux très acides (mélange de HNO_3 et H_2SO_4 concentrés).

En parlant de la réduction électrochimique de l'ion NO_3^- nous avons déjà mentionné l'effet particulier du cation Li^+ vis-à-vis du potentiel de réduction de cette espèce. Cet effet est encore plus important en ce qui concerne les réactions chimiques et électrochimiques de l'ion oxyde. Lors de la discussion sur les propriétés de l'eutectique $(\text{Na-K})\text{NO}_3$, nous avons constaté que l'ion oxyde n'est pas la seule forme ionique stable de l'oxygène dans ce milieu et qu'il fallait tenir compte de la formation, à la suite de réactions d'oxydo-réduction avec l'ion nitrate, des ions peroxyde et superoxyde. Lors de l'étude de l'eutectique $(\text{Na-K-Li})\text{NO}_3$, nous n'avons par contre trouvé aucune indication d'une réaction de ce type entre l'ion oxyde et l'ion nitrate et nous avons pu constater, d'autre part, que le peroxyde de sodium, introduit dans le bain, subissait une décomposition rapide. Le comportement électrochimique de l'ion oxyde dans le mélange ternaire $(\text{Na-K-Li})\text{NO}_3$ était ainsi très différent de celui observé dans le système binaire $(\text{Na-K})\text{NO}_3$. Les pics anodiques obtenus sur les voltammogrammes se rapportant à l'oxydation de O^{-2} , étaient déplacés d'environ 1 V dans le sens anodique par rapport à l'eutectique binaire $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ et leur forme indiquait qu'il s'agit de réactions irréversibles.

Contrairement aux observations faites dans l'eutectique binaire, l'ion superoxyde apparaît lors de l'oxydation électrochimique comme un intermédiaire peu stable, sa présence ne pouvant d'ailleurs pas être établie avec certitude. Les résultats électrochimiques et chimiques concordent et semblent indiquer qu'en présence de cation Li^+ les ions O_2^{-2} et O_2^- sont instables en milieu de nitrates fondus. A ce propos, on peut invoquer à titre explicatif le caractère relativement acide de l'ion Li^+ . Si on examine dans ce contexte le diagramme tension- pO^{-2} de *de Haan et Van der Poorten* (18), on constate que le domaine de stabilité de l'ion superoxyde est plus large et s'étend jusqu'à des valeurs de pO^{-2} plus importantes. Ces constatations sont apparemment en accord avec le fait que le peroxyde se dismute rapidement dans

l'eutectique (Na-K-Li)NO₃ et que l'ion superoxyde apparaît comme intermédiaire, quoique peu stable au cours de l'oxydation anodique d'ion oxyde en oxygène. Les observations faites ci-dessus peuvent également être justifiées par des estimations thermodynamiques. D'après Vol'nov (84) le superoxyde de lithium n'a jamais pu être isolé à l'état stable même à basse température dans l'ammoniac liquide.

Les valeurs de l'énergie libre des réactions suivantes :



$\Delta G_R^0 \text{ 600}^0\text{K (kcal)}$

Me	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Li	-76,0	--	--	--
Na	+22,2	+29,3	-7,1	+4,0
K	+39,6	+25,5	+5,1	+24,9

montrent en effet que la décomposition des peroxydes de sodium et de potassium avec formation des oxydes correspondants et d'oxygène est impossible cependant que le peroxyde de lithium est thermodynamiquement instable et tend à se décomposer selon la réaction R₁ et à cela à partir de 300⁰K déjà. La décomposition des superoxydes de sodium et de potassium en peroxydes et oxygène (R₃) est possible pour le sel de sodium mais impossible pour KO₂. Enfin, la décomposition des superoxydes de potassium et de sodium, avec formation des oxydes correspondants et d'oxygène (R₄), est impossible.

Il est évident que ces considérations ne sont valables que pour les composés purs. Elles confirment toutefois les résultats obtenus au cours des expériences électrochimiques et chimiques faites dans $(\text{Na-K})\text{NO}_3$ et $(\text{Na-K-Li})\text{NO}_3$ et montrent que la stabilité des peroxydes alcalins de lithium, de sodium et de potassium décroît dans l'ordre $\text{Li}_2\text{O}_2 < \text{Na}_2\text{O}_2 < \text{K}_2\text{O}_2$ et que KO_2 est tout à fait stable à 600°K .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) *G.J. JANZ*, Molten Salts Handbook, Academic Press (1967).
- (2) *P. PASCAL*, Nouveau traité de chimie minérale, Masson et Cie Paris (1967), tome II, 2 fascicule.
- (3) *H.R. CARVETH*, J. Phys. Chem., 2, 209 (1968).
- (4) *P.I. PROTSENKO*, Izv. Vysshikh. Uchelon. Zavedenii. Khim. i Khim. Teknol., 8 160 (1965).
- (5) *P.I. PROTSENKO*, Zh. Pritkl. Khim., 40 (7) 1438 (1967).
- (6) *S. GORDON*, *C. CAMPBELL*, Anal. Chem., 27 (7) 1102 (1955).
- (7) *B.D. BOND*, *P.W.M. JACOBS*, J. Chem. Soc., (A) 1265 (1966).
- (8) *E.S. FREEMAN*, J. Phys. Chem., 60 1487 (1956).
- (9) *R.N. KUST*, *J.D. BURKE*, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 6 333 (1970).
- (10) *H. LUX*, Z. Elektrochem., 45 303 (1939).
- (11) *H. FLOOD*, *T. FORLAND*, Acta Chem. Scand., 1 592 (1947).
- (12) *A.M. SHAMS el DIN*, *A.A. el HOSARY*, J. Electroanal. Chem., 16, 551 (1968).
- (13) *F.R. DUKE*, *S. YAMAMOTO*, J. Amer. Chem. Soc., 81 6378 (1959).
- (14) *R.N. KUST*, *F.R. DUKE*, J. Amer. Chem. Soc., 85 3338 (1963).
- (15) *D. INMAN*, Chem. Commun., 6 148 (1966).

- (16) *L.E. TOPOL, R.A. OSTERYOUNG, J.H. CHRISTIE*, J. Phys. Chem., 70 2857 (1966).
- (17) *L.E. TOPOL, R.A. OSTERYOUNG, J.H. CHRISTIE*, J. Electrochem. Soc., 112 861 (1965).
- (18) *A. de HAAN, H. VAN DER POORTEN*, en cours de publication.
- (19) *P.G. ZAMBONIN, J. JORDAN*, J. Amer. Chem. Soc., 89 6365 (1967).
- (20) *P.G. ZAMBONIN, J. JORDAN*, J. Amer. Chem. Soc., 91 2225 (1969).
- (21) *P.G. ZAMBONIN*, J. Electroanal. Chem. 24 363 (1970).
- (22) *J. JORDAN*, J. Electroanal. Chem., 29 127 (1971).
- (23) *P.G. ZAMBONIN, A. CAVAGGIONI*, J. Amer. Chem. Soc., 93 2854 (1971).
- (24) *P.G. ZAMBONIN*, J. Electroanal. Chem., 24 App. 25 (1970).
- (25) *P.G. ZAMBONIN*, J. Electroanal. Chem., 33 243 (1971).
- (26) *S. SCHLEGEL*, J. Phys. Chem., 76 2841 (1972).
- (27) *R.N. KUST*, J. Electrochem. Soc., 116 1137 (1969).
- (28) *R.N. KUST*, Inorg. Chem., 3 1035 (1964).
- (29) *E. ZINTL, W. MORAWIETZ*, Z. Allg. Chem., 236 372 (1938).
- (30) *R. KOHLMULLER*, Ann. Chim., 4 1138 (1959).
- (31) *A.M. SHAMS el DIN, A.A. el HOSARY*, J. Inorg. Nucl. Chem., 28 3043 (1966).
- (32) *A.M. SHAMS el DIN, A.A. el HOSARY*, Electrochim. Acta, 12 1665 (1967).
- (33) *R.M. BENETT, O.G. HOLMES*, Can. J. Chem., 41 108 (1963).
- (34) *J. JORDAN, K.A. ROMBERGER, M.W. YOUNG*, Angew. Chem., 75 1031 (1963).
- (35) *J.O.M. BOKRIS*, J. Scient. Instrum., 33 438 (1956).
- (36) *D. INMAN*, J. Scient. Instrum., 39 391 (1962).
- (37) *G.G. BOMBI, G.A. MAZZOCHIN, M. FIORANI*, J. Electroanal. Chem., 20 195 (1969).

- (38) *R.N. ADAMS*, *Electrochemistry at Solide Electrodes*, Ed. M. Dekker, New-York (1969).
- (39) *Technique of Chemistry*, Vol. I ; *Physical Methods of Chemistry*, Ed. A. Weissberger, B.W. Rossiter, Wiley Interscience (1971).
- (40) *R.S. NICHOLSON, I. SCHAIN*, *Anal. Chem.*, 36 706 (1964).
- (41) *W.H. REINMUTH*, *Anal. Chem.*, 32 1514 (1960).
- (42) *W.E. TRIACA, A.J. ARVIA*, *Electrochim. Acta.*, 10 409 (1965).
- (43) *H.E. BARTLETT, K.E. JOHNSON*, *J. Electrochem. Soc.*, 114 64 (1967).
- (44) *A.J. ARVIA, A.J. CALANDRA, W.E. TRIACA*, *Electrochim. Acta*, 9 1417 (1964).
- (45) *A.J. ARVIA, A.J. CALANDRA, M.E. MARTINS*, *Electrochim. Acta*, 12 347 (1967).
- (46) *A.J. ARVIA, A.J. CALANDRA, M.E. MARTINS*, *Electrochim. Acta*, 11 963 (1966).
- (47) *G.J. HILLS, K.E. JOHNSON*, *Advances in Polarography*, Vol. III, 974 (1960), Pergamon Press London.
- (48) *H.S. SWOFFORD, H.A. LAITINEN*, *J. Electrochem. Soc.*, 110 814 (1963).
- (49) *F. CELARDIN, M. MARCANTONATOS, D. MONNIER*, Département de Chimie Minérale et Analytique, Université de Genève en cours de publication.
- (50) *P.G. Mc CORMICK, H.S. SWOFFORD*, *Anal. Chem.*, 41 146 (1969).
- (51) *W.E. TRIACA, A.J. ARVIA*, *Electrochim. Acta*, 10 409 (1965).
- (52) *B.J. BROUGH, D.H. KERRIDGE, S.A. TARIQ*, *Inorg. Chim. Acta*, 1 267 (1967).
- (53) *A.M. SHAMS el DIN*, *Electrochim. Acta*, 7 285 (1962).
- (54) *A.M. SHAMS el DIN, A.A.A. GERGES*, *J. Electroanal. Chem.* 4 309 (1962).

- (55) *A.M. SHAMS el DIN, A.A.A. GERGES*, *Electrochim. Acta*, 9 613 (1964).
- (56) *A.M. SHAMS el DIN, A.A.A. GERGES*, *J. Electroanal. Chem.*, 9 349 (1965).
- (57) *W.H. REINMUTH*, *Anal. Chem.*, 32 1514 (1960).
- (58) *R. KUST*, *Inorg. Chem.*, 6 12 (1967).
- (59) *N.A. LANGE*, *Handbook of Chemistry*, Graw Hill Cp. (1967).
- (60) *M. POURBAIX*, *Atlas d'équilibres électrochimiques* Gauthier-Villars Paris (1963) p. 267.
- (61) *L.E. TOPOL, R.A. OSTERYOUNG, J.H. CHRISTIE*, *J. Phys. Chem.*, 70 2857 (1966).
- (62) *P.G. Mc CORMICK, H.S. SWOFFORD*, *Anal. Chem.*, 41 146 (1969).
- (63) *A.N. FRUMKIN*, *Z. Elektrochem.*, 59 807 (1955).
- (64) *A.N. FRUMKIN*, *Nova Acta Leopoldina* 19 5 (1957).
- (65) *A.N. FRUMKIN*, *J. Phys. Chem.*, 26 1552 (1957).
- (66) *A.N. FRUMKIN*, *Vesnik. Mosk. Gos. Univ.* 14 169 (1957).
- (67) *M. STEINBERG, N.H. NACHTRIEB*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 3558 (1950).
- (68) *M. FRANCINI, S. MARTINI*, *Z. Naturforsch.*, 23 a, 795 (1968).
- (69) *M. FRANCINI, S. MARTINI*, *Electrochim. Metall. III*, 132 (1968).
- (70) *M. FRANCINI, S. MARTINI*, *Electrochim. Metall. III*, 136 (1968).
- (71) *D. INMAN, D.G. LOVERING, R. NARAYAN*, *Trans. Farad. Soc.*, 63 3017 (1967).
- (72) *D. INMAN, D.G. LOVERING, R. NARAYAN*, *Trans. Farad. Soc.*, 64 2476 (1968).
- (73) *D. INMAN, D.G. LOVERING, R. NARAYAN*, *Trans. Farad. Soc.*, 64 2487 (1968).
- (74) *C.H. LIU, J. HASSON, G.P. SMITH*, *Inorg. Chem.*, 7 2244 (1968).

- (75) *Y.K. DELIMARSKII, G.V. SHILINA*, Ukrain. Khim. Zhur., 33 352 (1967).
- (76) *J.E.B. RANGLES, W. WHITE*, Zeit. Electrochem., 59 666 (1955).
- (77) *S. KARPATSCHEFF, W. PATZUG*, Z. Phys. Chem. A 173 (1935).
- (78) *R.K. NIGAM, I.K. ARORA*, Electrochim. Acta, 17 2133 (1972).
- (79) *R.K. NIGAM, R.S. CHAUDHARY*, Indian J. Chem., 8 343 (1970).
- (80) *A. CONTE, M.D. INGRAM*, Electrochim. Acta, 13 1551 (1962).
- (81) *J.J. PODESTA, R.C.V. PIATTI, A.J. ARVIA*, J. Appl. Electrochim., 3 241 (1973).
- (82) *M. MORDECHAI*, J. Phys. Chem., 61 4555 (1967).
- (83) JANAF Thermochemical Tables 2ème Ed. (1971).
- (84) *I.I. VOL'NOV*, Peroxydes, Superoxydes and Ozonides of Alkali and Alkaline Earth Metals, Plenum Press New-York (1966).

